PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 18. 15. September 1913. 14. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 19 am 13. September 1913.

INHALT:

Originalmitteilungen:

F. E. E. Germann, Eine Bestimmung der Dampfdruck- und Dichtekurven des Sauerstoffs und Konstruktion eines Apparates zur Bestimmung kritischer Daten. S. 857.

F. Bulle, Über die Dampfdruckkurve des Sauerstoffs und über eine Bestimmung der kritischen Daten von Wasserstoff. S. 860.

E. Oosterhuis, Die Abweichungen vom Curieschen Gesetz im Zusammenhang mit der Nullpunktsenergie. S. 862.

H. Thirring, Zur Theorie der Raumgitterschwingungen und der spezifischen Wärme fester Körper. S. 867.

L. Meitner u. O. Hahn, Über die Verteilung der γ-Strahlen auf die einzelnen Produkte der Thoriumreihe. S. 873.

K. Fajans u. O. Göhring, Über das Uran X_2 — das neue Element der Uranreihe. S. 877.

A. v. Malinowski, Untersuchungen über Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes. S. 884.

W. Steubing, Fluoreszenz der Elemente in der 6. Gruppe des periodischen Systems: Schwefel-, Selen-, Tellurdampf. S. 887.

E. C. C. Baly, Das photochemische Aquivalent. S. 893.

S. Janß, Elektrische Schwingungen gekoppelter Systeme, untersucht nach der Methode von Feddersen. S. 896.

A. R. Colley, Zur Frage über elektrische Dispersion in Benzol, Toluol und Petroleum. (Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung des Herrn Linnitschenko.) S. 898.

H. B. Keene, Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle. S. 903.

B. Thieme, Ein neuer und einfacher Starkstromunterbrecher. S. 904.

G. Kümmell, Ein einfacher Apparat zur Registrierung der luftelektrischen Leitfähigkeit. S. 906.

Physikalische Technik:

E. v. Bahr, Notiz über ein Rückschlagventil. S. 908.

Besprechungen:

Taschenbuch für Mathematiker und Physiker. III. S. 908.

Witkowski-Festschrift. I. S. 909.

W. Makower and H. Geiger, Practical Measurements in Radio-Activity. S. 909.

K. Jellinek, Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen. S. 910.

W. Nernst, Traité de chimie générale. II. S. 910.

H. C. Jones, Trattato di chimico-fisica. S. 910.

R. Zsigmondy, Kolloidchemie. S. 910.

P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie. S. 911.

C. Runge u. F. Emde, Rechnungsformular zur Zerlegung einer empirisch gegebenen periodischen Funktion in Sinuswellen. Nebst Erläuterung v. C. Runge. S. 911.

A. Galle, Mathematische Instrumente. S. 911.

L. Michaelis, Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker. S. 912.

Personalien. S. 912.

Gesuche. S. 912.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Eine Bestimmung der Dampfdruck- und Dichtekurven des Sauerstoffs und Konstruktion eines Apparates zur Bestimmung kritischer Daten.

Von F. E. E. Germann.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Eine Versuchsanordnung, mit der Sauerstoff- und Wasserstoffdampfdruckkurven aufgenommen werden sollen, hat zwei Bedingungen zu erfüllen:

Erstens: sie muß bis zur tiefen Temperatur des flüssigen Wasserstoffs empfindliche Temperaturmessungen erlauben und muß

Zweitens: ermöglichen, das Gas-Flüssigkeitssystem auf jede beliebige Temperatur zu bringen und auf dieser konstant zu halten.

Beide Bedingungen sollen durch den auf Fig. 1 nach Angaben der Herren Professor Nernst und Dr. Eucken konstruierten Apparat erfüllt werden.

Das große U-Rohr A enthält das zu untersuchende Gas. a, b und c sind Paraffinöl, Quecksilber und Gas. Das Rohr besteht aus dickem Glase von 0,333 cm Wandstärke und 1,995 cm Durchmesser und ist ungefähr 65 cm

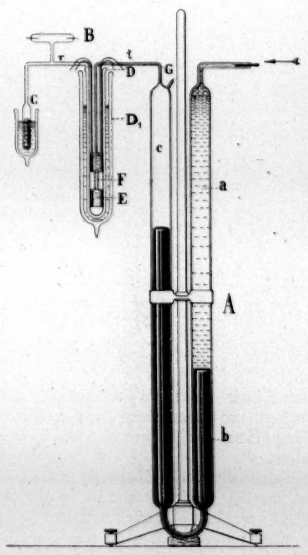


Fig. 1.

lang. Die Kompression erfolgt von dem Ansatzrohr d aus, an das die Kupferkapillare einer Cailletetpumpe mit Marineleim festgekittet ist. Um den jeweilig angewandten Druck zu messen, ist an die Pumpe ein geeichtes Präzisionsmanometer (bis 25 kg) angeschlossen.

An den das Gas enthaltenden Teil c ist das Einfüllrohr G, das nach der Füllung zugeschmolzen wird, und die zweimal rechtwinklig gebogene Thermometerkapillare t angesetzt. Sie hat eine Bohrung von 0,19 mm und ist 42,5 cm lang, besitzt also einen Gasinhalt von 12,5 mm³, der sich bei den Messungen auf der Temperatur der umgebenden Luft befindet. An die Kapillare ist ein Glasfläschchen F von 349 mm³ Gasinhalt angeschmolzen, in dem die Verflüssigung stattfindet. Zu dem in ihm verflüssigten Volumen ist noch 1 mm³ verflüssigten Gases zu rechnen, das sich in dem Teil der Kapillare befindet, der wie F ebenfalls auf Verflüssigungstemperatur abgekühlt ist.

F steckt in einer Bohrung des Kupferblocks E. Dieser ist 2,02 cm dick, 8,75 cm lang und unten abgerundet. Oben ist er $^2/_3$ seiner Länge 5 mm weit angebohrt. Mit dieser Bohrung ist er über das Fläschchen F geschoben. Um den Inhalt des Fläschchens und den Meniskus des verflüssigten Gases beobachten zu können, ist durchgehend durch den Block (Fig. 2) der Schlitz s gesägt.

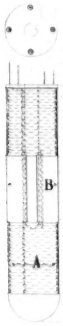


Fig. 2.

Der Block dient als Wärmebad für das Fläschchen, um Fläschchen und Inhalt auf einer der Temperatur des Blockes gleichen Temperatur zu halten.

Zweitens dient der Kupferblock als Träger zweier parallel gewickelter 2 m langer Drähte. Um diese geschützt aufzunehmen, ist (Fig. 2) der obere und untere Teil des Blockes bis zum Durchmesser A = 19 mm tiefer gefeilt. Der tiefer gelegte Teil ist mit ganz dünnem Seidenpapier isoliert. Die auf das Seidenpapier gewickelten Drähte sind nach außen wieder mit Seidenpapier, dann mit Isolierband beklebt, so daß sie in gutem Wärmeaustausch mit dem Block stehen. An ihre Enden sind Kupferdrähte gelötet, die durch Porzellanröhren durch den Block nach außen geführt sind.

Der eine der Drähte ist Bleidraht von 0,11 mm Durchmesser. Durch Messung seines jeweiligen Widerstandes erhält man die Temperatur. Blei ist gewählt, weil der Widerstand des Bleies sich mit der Temperatur in bekannter Weise regelmäßig ändert[1]). Der Widerstand des Drahtes war bei Zimmertemperatur 50 Ω, bei 20° absoluter Temperatur 2 Ω. Er wurde während der Versuche mit einer Präzisionsdrehbrücke gemessen.

Der zweite Draht, 0,1 mm dicker Konstantandraht, von ebenfalls 2 m Länge und 140 Ω dient zum Heizen. Man schickt durch ihn einen schwachen Strom von 0,02 bis 0,1 Amp. und bringt so den Kupferblock auf jede gewünschte Temperatur. Durch genaues Regulieren des Heizstromes mittelst eingeschalteter Widerstände kann man diese Temperatur konstant halten.

Den Kupferblock umschließt das sehr dünnwandige Vakuumgefäß D, ein wichtiger Teil des Apparats, der ebenfalls zum Konstanthalten der Temperatur beiträgt; dasselbe ist 25 cm lang, sein innerer Durchmesser beträgt 22 mm, der Hohlraum zwischen den Wänden knapp 1 mm. Oben trägt es an dem seitlichen Rohr r das Holzkohlerohr C. Das Geißlerrohr B dient als Vakuumprüfer. Das Vakuumgefäß ist aber nur bis auf 0,2 mm Druck ausgepumpt. Seine Wirkung ist nun folgende: Die in ihm enthaltene Luft leitet noch genügend Wärme. Beim Anstellen der Versuche wird D mit flüssiger Luft umgeben; da Wärmeleitfähigkeit vorhanden ist, wird der Kupferblock E abgekühlt und im Fläschchen F das Gas verflüssigt. Ist dies erreicht, steckt man das Kohlerohr C ebenfalls in flüssige Luft, erreicht dadurch ein fast absolutes Vakuum, schwächt dadurch die abkühlende Wirkung der flüssigen Luft auf den Kupferblock E ab und bewirkt durch stärkeres oder schwächeres Heizen, daß sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Abkühlung durch die flüssige Luft und dem Heizen und damit eine konstante Temperatur ohne allzu große Verluste an Kühlmitteln einstellt.

Der Apparat wird achtmal mit elektrolytischem Sauerstoff aus Natronlauge gefüllt und unter Erhitzen der Glaswände, um an-

1) Vgl. darüber Eucken, Verh. d. Phys. Ges. 1913.

haftende Luft zu entfernen, wieder ausgepumpt. Der Sauerstoff wird über heißem Platinasbest von Wasserstoff befreit und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ein Zeichen seiner Reinheit ist, daß er sich bei völlig konstantem Druck verflüssigen läßt.

Um unser Bleithermometer mit einer Tabelle bekannter Bleiwiderstände in Beziehung zu setzen, ist es nötig, seinen Widerstand bei zwei Temperaturen, die bekannt sind, zu bestimmen. Man wählt als die eine jene, bei der der Sauerstoffdampfdruck ungefähr eine Atmosphäre[1]) ist, und diejenige des schmelzenden Eises. Um die erstere zu erhalten, gebrauchen wir unser U-Rohr, welches Gas und Quecksilber enthält, wie ein Differentialmanometer.

Wir umgeben D mit flüssiger Luft; ist Verflüssigung eingetreten, so taucht man das Kohlerohr in flüssige Luft und sendet einen schwachen Strom durch den Konstantandraht. Wenn Bleiwiderstand dann und Quecksilberhöhe 5—10 Minuten konstant gehalten sind, werden beide abgelesen.

Die Tabelle enthält die Daten, die zur Herstellung einer Beziehung zwischen Bleiwiderstand und absoluter Temperatur dienten.

Datum	Widerstand bei 0°	Widerstand bei gegeb. Druck	Druck von O_2	Absol. Temp.
15. Juli 1912	44,270 Ω	13,923 Ω	879,0 mm	91,513°
16. Juli 1912	44,288 Ω	13,923 Ω	878,2 mm	91,508°

Die Temperatur wird nach folgender Formel aus dem beobachteten Druck berechnet:

$$\log P = -\frac{361}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}00753\, T + \\ + 4{,}1451.$$

Der Widerstand beim Gefrierpunkt wurde im Laufe der Messungen häufig bestimmt. Es wurde ein allmähliches Ansteigen des Widerstandes während eines Monats beobachtet, dann wurde dieser praktisch konstant. Solange das Thermometer auf tiefer Temperatur gehalten wurde, fand keine Widerstandsänderung statt, doch sobald es Zimmertemperatur ausgesetzt wurde, wurden Änderungen wahrgenommen. Daher wurde das Ganze mehrere Tage der Temperatur 20—22° ausgesetzt. Hiernach wurden keine Änderungen mehr beobachtet.

Um eine Tabelle von Widerständen, die keinen Änderungen unterworfen sind, zu erhalten, ist es nur nötig, den jeweilig beobachteten Widerstand durch den von 0° zu dividieren.

1) Bekannt durch Kamerlingh-Onnes.

Um eine Beziehung zwischen Thermometerdraht und dem von Nernst[1]) benutzten Blei zu erhalten, benutzt man die Formel

$$W_1 = \frac{W_2 - \alpha}{1 - \alpha}.$$

α hatte den Wert $\alpha = 0{,}016$. Der Widerstand bei 0° wurde vor und nach jeder Messungsreihe bestimmt.

In der oben beschriebenen Weise wurde in zwei Messungsreihen eine Anzahl Punkte der Sauerstoffdampfdruckkurve festgelegt; aus den beobachteten Daten wurden ferner die Dichten des flüssigen Sauerstoffs berechnet.

Nr. der Beob.	Druck	Absol. Temp.	$W_2 = \frac{W}{W_0}$	Dichte[2])
18	878,2 mm	91,51	0,3143	—
9	879,0 „	91,51	0,3144	—
17	992,3 „	92,72	0,3184	—
8	2,72 Atm.	100,25	0,3461	1,0605
16	3,63 „	104,19	0,3606	1,0525
7	4,89 „	108,50	0,3766	1,0235
15	7,16 „	112,88	0,3929	0,9929
6	7,37 „	114,50	0,3989	0,9856
14	8,57 „	117,13	0,4087	0,9777
5	10,53 „	120,03	0,4195	0,9595
13	12,19 „	122,85	0,4299	0,9375
4	15,15 „	127,05	0,4454	0,9092
3	17,57 „	130,03	0,4565	0,8962
12	19,64 „	131,83	0,4631	0,8696
2	20,41 „	133,04	0,4676	0,8656
11	21,39 „	133,90	0,4708	0,8569
1	22,32 „	134,80	0,4746	0,8517
10	23,59 „	136,10	0,4789	0,8474

Die folgende Tabelle gibt den Druck in Atmosphären, der jedem Grad entspricht, wie er aus der Kurve abgelesen wurde:

Absol. Temp.	Druck	Absol. Temp.	Druck	Absol. Temp.	Druck
90°	0,97	106	4,14	122	11,52
91	1,10	107	4,45	123	12,20
92	1,20	108	4,78	124	12,90
93	1,35	109	5,14	125	13,64
94	1,52	110	5,50	126	14,40
95	1,69	111	5,88	127	15,18
96	1,85	112	6,27	128	15,97
97	2,02	113	6,67	129	16,78
98	2,22	114	7,12	130	17,59
99	2,42	115	7,58	131	18,49
100	2,62	116	8,05	132	19,43
101	2,84	117	8,55	133	20,40
102	3,10	118	9,08	134	21,46
103	3,35	119	9,65	135	22,54
104	3,58	120	10,26	136	23,70
105	3,86	121	10,88	137	25,00

1) Nernst, Energieinhalt fester Stoffe, Ann. d. Phys. **36**, 405, 1911.

2) E. Matthias und Kamerlingh-Onnes (Comm Leiden **117**, 22, 1911) fanden in befriedigender Übereinstimmung mit meinen Zahlen für die Dichte des flüssigen Sauerstoffs unter dem Sättigungsdrucke: 0,9758 bei 118,0°, und 0,8742 bei 132,9°.

Die dritte Tabelle gibt die Temperatur für jeden Druck in Atmosphären:

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
1	90,20	10	119,58	19	131,54
2	96,82	11	121,20	20	132,58
3	101,63	12	122,70	21	133,57
4	105,50	13	124,14	22	134,50
5	108,60	14	125,48	23	135,40
6	111,30	15	126,78	24	136,23
7	113,73	16	128,07	25	137,00
8	115,90	17	129,30		
9	117,84	18	130,44		

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß Blei an Stelle des gebräuchlichen Platins als Widerstandsthermometer gut gebraucht werden kann und leicht hundertstel Grade genau abgelesen werden können. Blei hat vor Platin den Vorteil, daß sein Widerstand sich in der Region von 20—60° absoluter Temperatur viel regelmäßiger ändert.

2. Es wurde gezeigt, wie praktisch es ist, ein Vakuumgefäß, das nach Wunsch mit Kohlerohr und flüssiger Luft reguliert werden kann, anzuwenden, um eine konstante Temperatur zu erhalten, wenn es mit einer Heizvorrichtung im Innern in Verbindung gebraucht wird.

3. Die Dampfdrucke für Sauerstoff zwischen 1 bis 25 Atmosphären wurden durch Anwendung der neuen Methode erhalten, ebenso die Dichten des flüssigen Sauerstoffs bei demselben Druckgebiet.

Ich nehme die Gelegenheit wahr, an dieser Stelle der General Electric Co. of New-York meinen Dank auszusprechen, deren freundliche Unterstützung die Ausgaben für diese Untersuchung deckte.

Neuchâtel, Oktober 1912.

(Eingegangen 22. Juli 1913.)

Über die Dampfdruckkurve des Sauerstoffs und über eine Bestimmung der kritischen Daten von Wasserstoff.

Von Fritz Bulle.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Um mit dem in der vorhergehenden Arbeit von Herrn Germann beschriebenen Apparat, über dessen Handhabung mir Herr Dr. Eucken manche wertvolle Winke gab, die kritischen Daten des Wasserstoffs zu bestimmen, wurde dieser ein wenig umgebaut. Seine äußere Form blieb die gleiche zwar wie früher, doch wurden die Größenverhältnisse zum Teil geändert. Das herabhängende Stück der Kapillare t (siehe Fig. 1 der vorhergehenden Abhandlung) mit dem Fläschchen F wurde auf 45 cm verlängert und das Gefäß D wurde, um den herabhängenden Teil der Kapillare t völlig in sich aufzunehmen, ebenfalls 45 cm lang gemacht. Er erhielt einen inneren Durchmesser von 2,7 cm. Der Abstand seiner dünnen Doppelwände blieb wie früher 1 mm. Durch jene ersten Maßregeln wurde erreicht, daß eine größere Menge Kühlflüssigkeit auf einmal zur Anwendung gebracht werden konnte, was besonders bei dem schnell verdampfenden Wasserstoff wichtig war. Auch wurde durch diese Verlängerung des Vakuumgefäßes die Wärmezuleitung von außen zum Silberblock herabgesetzt.

An Stelle des Kupferblocks trat ein Silberblock von 11 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser, um durch die größere Wärmekapazität und die größere Masse des neuen Blocks selbst bei tiefsten Temperaturen ein konstantes Wärmebad zu erzielen.

Die Thermometer- und Heizkonstruktion blieb ganz wie früher, es wurden Drähte von 4 m Länge verwandt, der Bleidraht, wie früher von 0,1 mm Durchmesser, besaß einen Widerstand von 100 Ω bei 0° und 5 Ω bei 20° absoluter Temperatur, der Konstantandraht einen solchen von 65 Ω.

Als nun mit diesem umgebauten Apparat die Arbeit von Germann nachgearbeitet wurde, fand sich, daß der Wärmeaustausch zwischen Thermometerblock E und dem Fläschchen F doch nicht so vollkommen war, wie erwünscht erschien; daher wurde zwischen das Kapillarrohr und den Block zwei genau passende, leicht konische, runde Messingbacken eingeschoben und fest eingedrückt. Eventuell gebliebene Fugen wurden mit Paraffin ausgegossen. Gleichzeitig wurde zwischen Kapillare und Silberblock bis zum Boden des Schlitzes s durch einen Spalt zwischen den Messingbacken eine feine Glasröhre eingeführt, durch die unter Verdrängung der Luft während der Messungen trockener Wasserstoff als guter Wärmeleiter eingeleitet wurde.

Hierauf arbeitete der Apparat befriedigend. Beim Nacharbeiten der Germannschen Arbeit ergaben sich kleine Abweichungen von dessen Resultaten für die höheren Drucke.

Um den Bleidraht zu eichen, wurde wieder die Temperatur benutzt, bei der der Dampfdruck des Sauerstoffs ca. eine Atmosphäre ist. Bei 943,2 mm Druck fand sich ein Widerstand $\frac{W}{W_0} = 0{,}3185$ (wobei W der abgelesene Widerstand bei diesem gegebenen Druck, W_0 der

vorher gemessene Widerstand bei 0° ist), für den eine neuere Dampfdruckformel von Herrn v. Siemens für Sauerstoff:

$$\log p = -\frac{399}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}0129\, T + \\ + 5{,}0527$$

die Temperatur 92,25° berechnet wurde.

Nach der Nernstschen[1]) Formel, um unseren Bleidraht mit dem seinigen in Beziehung zu setzen, $W_2 = \frac{W_1 - \alpha}{1 - \alpha}$, ergab sich ein α-Wert $\alpha = -0{,}0200$.

α wurde dann später nochmals bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs bestimmt und ergab sich bei dieser Temperatur zu $\alpha = -0{,}0214$.

Der erste α-Wert wurde zum Berechnen der Sauerstofftemperaturen, der zweite zum Berechnen der Wasserstofftemperaturen aus den gemessenen Widerständen benutzt.

Es wurden folgende Punkte der Dampfdruckkurve des Sauerstoffs gemessen. Widerstand und Druck wurden dabei erst nach 15 Minuten langem Konstanthalten der Temperatur aufgeschrieben.

Temperatur	Druck	$\frac{W}{W_0}$
92,25	1,24	0,3185
97,15	2,12	0,3373
102,13	3,06	0,3556
106,20	4,22	0,3706
109,28	5,23	0,3820
111,41	6,10	0,3898
114,11	7,31	0,3998
116,74	8,61	0,4095
121,41	11,34	0,4267
124,52	13,42	0,4382
130,61	18,48	0,4607
133,54	21,27	0,4714
135,99	23,59	0,4802

Aus diesen Messungen ergab sich eine Kurve, aus der die jeder Atmosphäre entsprechende Temperatur abgelesen wurde:

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
1	90,20	10	119,20	19	131,28
2	96,86	11	120,93	20	132,31
3	101,90	12	122,48	21	133,33
4	105,60	13	123,98	22	134,32
5	108,60	14	125,30	23	135,31
6	111,00	15	126,50	24	136,32
7	113,40	16	127,80	25	137,36
8	115,50	17	129,00		
9	117,48	18	130,22		

Die Übereinstimmung mit den Messungen Germanns geht bis auf wenige Zehntelgrade.

1) Nernst, Energieinhalt fester Stoffe, Ann. d. Phys. 36, 405, 1911.

Hierauf ging ich dazu über, die kritischen Daten des Wasserstoffs zu bestimmen. Es liegen ältere Angaben über die kritischen Daten des Wasserstoffs vor, doch sind diese untereinander nicht übereinstimmend und zum Te nur weit auseinanderliegende Grenzw erte:

Dewar-Clerke (1902)	$t_c = -241^0$, $p_c = 15$ Atm.
Olszewski . . . (1906)	$t_c = -240{,}8^0$, $p_c = 13{,}4-15$ Atm.

Der Apparat wurde mit Wasserstof f gefüllt und zwar wurde er aus starker Natro nlauge elektrolytisch entwickelt und durch heißen Platinasbest von Sauerstoff, durch zwei lange Phosphorpentoxydröhren von Wasser befreit. Das Versuchsrohr war zehnmal mit diesem Wasserstoff ausgespült und nach jeder Füllung unter gutem Erwärmen mit einem Bunsenbrenner mit einer Wasserstrahlpumpe ausgepumpt worden. Zwischen die Doppelwände von D wurde Wasserstoff von 0,2 mm Druck gebracht. Der Wasserstoff zwischen den Doppelwänden wurde bei diesen Messungen nicht an die Kohle gebunden; unter so geringem Druck wirkte er als eine mäßige Isolierschicht gegen den außen umgebenden flüssigen Kühlwasserstoff, so daß man durch Heizen eine gewünschte Temperatur (bis auf 0,06°) stationär herstellen konnte. Allerdings wurde der Kühlwasserstoff sehr schnell verbraucht, und es war schnelles Arbeiten erforderlich.

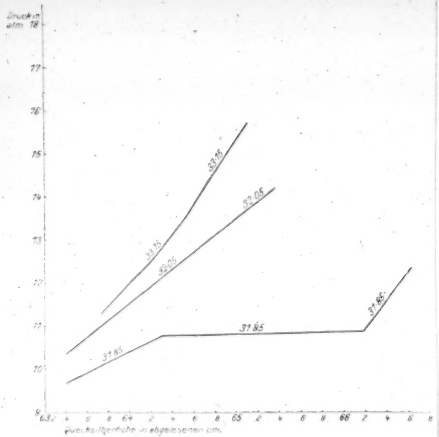
Wie gesagt, diente bei diesen Versuchen, wie früher flüssige Luft, so jetzt flüssiger Wasserstoff als Kühlmittel.

Innen in das Gefäß D wurde während der Messungen gut getrockneter, luftfreier Wasserstoff eingeleitet, um die Wärmeleitung zwischen dem Fläschchen F und dem Silberblock zu verbessern und um das Eindringen von Luft, während von außen gekühlt wurde, hintanzuhalten. Trotzdem destillierte bei den Messungen in dem mit Watte fest verschlossenen Gefäß D (siehe Fig. 1 der vorhergehenden Abhandlung) die Luft, wurde dort fest und verstopfte nach einiger Zeit das Einleitungsrohr.

Bei der dort beschriebenen Konstruktion des Apparats war der Thermometerblock E ausgefeilt und gewährte Durchsicht auf und durch das Fläschchen F. Auf eine Beobachtung der kritischen Erscheinung durch diese Fenstereinrichtung mußte bei den Wasserstoffmessungen verzichtet werden, da flüssige und feste Luft sich sowohl an das Verflüssigungsgefäß F als auch noch viel unvermeidlicher um D legt.

Trotzdem war es möglich, den kritischen Druck ziemlich genau zu bestimmen und die kritischen Daten zwischen Grenzen festzulegen,

die enger als die früher angegebenen sind, indem man isotherme Druckkurven für das Verhalten des Wasserstoffs beim Komprimieren durch Messungen festzulegen versuchte, wie folgt:



Die Temperatur des Silberblocks und damit des Fläschchens F, in dem sich flüssiger Wasserstoff befand, wurde, während D in flüssigen Wasserstoff tauchte, durch sorgfältiges Heizen konstant gehalten, dann wurde komprimiert und Manometerdruck am Manometer, das wie früher an die Cailletetpumpe angeschlossen war, und die Höhe der steigenden Quecksilbersäule aufgeschrieben. Man erhielt so neben dem angewandten Druck einen Wert, dessen Wachsen dem Abnehmen des Gasvolumens des Versuchsgases völlig entspricht, und dessen Zahlenwert dem Zahlenwert der Volumenabnahme äquivalent gesetzt werden kann, ohne daß der Sinn der Kurve geändert wird, die man erhält, wenn man die Drucke auf der Ordinate, die Quecksilberhöhen auf der Abszisse einträgt. Auch so erhalten stellt die Kurve den Gang der Volumenabnahme beim Wachsen des Drucks dar.

Es wurden im Lauf der Messungen folgende Punkte der Wasserstoffdampfdruckkurve festgelegt:

Temperatur	Druck	$\frac{V}{V_0}$
20,43	1 Atm. [1])	0,0508
25,85	3,90	0,0700
31,38	9,43	0,0912
31,85	10,78	0,0939

1) Travers, Untersuchungen über Gase S. 265, 1905.

Für die Temperaturen 31,85, 32,05, 33,15 wurden die nebenstehenden Kompressionsisothermen (Fig.) aufgenommen. Aus ihnen ergibt sich, daß bei 32,30° der Wasserstoff noch verflüssigt wird, indem bei 10,78 Atm. der Druck eine Zeit konstant bleibt, während die Quecksilbersäule rapid weitersteigt.

Bei 32,05° und 33,15° aber steigt die Kurve gleichmäßig ohne Knick an, es findet also nur Kompression, keine Verflüssigung des Gases statt; der kritische Punkt ist somit bei 32,05° bereits überschritten, liegt also zwischen 31,85° und 32,05°. Er bestimmt sich zu 31,95°.

Der kritische Druck konnte nicht direkt bestimmt werden, läßt sich aber mit großer Annäherung aus den beiden letzten gemessenen Dampfdruckpunkten 31,38° mit 9,43 Atm. und 31,85° mit 10,78 Atm., die ziemlich nahe beisammen liegen, graphisch extrapolieren, zumal die graphische Extrapolation nur über 0,2° zu erfolgen hat. Auf diesem Wege ergibt sich der kritische Druck des Wasserstoffs zu 11,0 Atm.

Es ist also für Wasserstoff

$$t_c = 31{,}95 + 0{,}1^0 \quad p_c = 11{,}0 \text{ Atm.}$$

(Eingegangen 22. Juli 1913.)

Die Abweichungen vom Curieschen Gesetz im Zusammenhang mit der Nullpunktsenergie.

Von E. Oosterhuis[1]).

§ 1. Bei der Untersuchung einer Anzahl paramagnetischer Körper wurde von Curie[2]) gefunden, daß ihre Suszeptibilität umgekehrt proportional mit der absoluten Temperatur ist. Spätere Messungen haben jedoch gezeigt, daß bei vielen Stoffen große Abweichungen von Curies Gesetz auftreten. Ungefähr gleichzeitig wurde auf diese Abweichungen aufmerksam gemacht durch die Untersuchung von Honda[3]) (fortgesetzt von Owen[4])), wobei sich zeigte, daß die Mehrzahl der paramagnetischen Elemente Curies Gesetz nicht folgt, und durch die Messungen von Kamerlingh Onnes und Perrier[5]) mit flüssigem und festem Sauerstoff, welche lehrten, daß ein Körper, welcher bei höheren Temperaturen dem Gesetz gehorcht, bei niedrigeren Temperaturen davon abweichen kann; bei dem flüssigen Sauerstoff wurde bei

1) Nach Leiden Comm. Suppl. No. 31 aus dem Holländischen übersetzt vom Verfasser.
2) P. Curie, Ann. chim. phys. (7) **5**, 289, 1895.
3) K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910.
4) M. Owen, Ann. d. Phys. **37**, 657, 1912.
5) H. Kamerlingh Onnes und A. Perrier, Leiden Comm. No. 116 (April 1910).

Erniedrigung der Temperatur eine stets zunehmende Abweichung, ungefähr nach dem Gesetz $\chi = CT^{-\frac{1}{2}}$, gefunden; bei festem Sauerstoff waren die Abweichungen vom Curieschen Gesetz noch größer und wurde die Suszeptibilität sehr wenig veränderlich mit der Temperatur gefunden.

Die Untersuchung der Suszeptibilität bei niedrigen Temperaturen, welche für eine bessere Einsicht in den Paramagnetismus sehr großen Wert hat[1]), wurde von Kamerlingh Onnes und Perrier[2]) mit verschiedenen anderen Stoffen fortgesetzt. Sie kamen dabei zu der Vorstellung, daß die Abweichungen vom Curieschen Gesetz für alle paramagnetischen Körper — oder wenigstens für eine Klasse davon — bestimmt werden durch ein Gesetz korrespondierender Zustände, nämlich so, daß für jeden Stoff die in Rechnung zu bringende Temperatur proportional mit einer für diesen Stoff charakteristischen Temperatur gesetzt werden muß. Das seit ihrer Untersuchung von Professor Kamerlingh Onnes und mir[3]) gesammelte Material kann, wie in § 8 näher angegeben werden soll, dazu dienen, diese Auffassung zu bestätigen.

Die Mehrzahl der im kryogenen Laboratorium in Leiden untersuchten Stoffe kann man auf die drei folgenden Typen zurückführen:

a) für einige Stoffe (kristallisiertes Ferrosulfat, kristallisiertes Mangansulfat usw.) wurde $\chi T =$ konstant gefunden ($\chi =$ Suszeptibilität pro Gramm, $T =$ absolute Temperatur) bis auf die mit flüssigem Stickstoff zu erreichenden Temperaturen, bei Wasserstofftemperaturen wurde aber χT immer kleiner gefunden, als aus dem Gesetz von Curie folgen würde;

b) bei anderen Stoffen (z. B. wasserfreies Mangansulfat) wurde das Produkt χT schon sofort kleiner, wenn man, von Zimmertemperatur ausgehend, nach niedrigeren Temperaturen herabging; diese Klasse von Stoffen gehorchte aber angenähert der empirischen Regel $\chi(T+\Delta) =$ konstant (Δ positiv) für das Gebiet von Zimmertemperatur bis auf Stickstofftemperaturen; im flüssigen Wasserstoff traten aber wieder Abweichungen von dieser Regel auf;

c) für Platin endlich wurde die Suszeptibilität sehr wenig veränderlich mit der Temperatur gefunden, und im Temperaturgebiete von flüssigem Stickstoff bis flüssigen Wasserstoff nahezu unabhängig von der Temperatur; dies schließt sich gut an die Messungen von Honda und Owen an, die für Platin (und für viele andere Elemente) ein immer Kleinerwerden des Produkts χT bei fallender Temperatur konstatierten.

§ 2. Langevin[1]) hat in seiner kinetischen Theorie des Paramagnetismus das Gesetz von Curie theoretisch abgeleitet. Er kommt nämlich zu dem Resultat, daß die Suszeptibilität umgekehrt proportional mit der kinetischen Energie der Rotation der Molekeln ist. Nimmt man diese Energie proportional mit der absoluten Temperatur, so gelangt man zu der Beziehung: χ proportional mit $\frac{1}{T}$, oder $\chi T =$ konstant: das Curiesche Gesetz.

§ 3. Es liegt also auf der Hand, zu versuchen, die Abweichungen vom Curieschen Gesetz[2]) zu erklären, indem man die obengenannte Annahme, daß die Rotationsenergie U der Molekeln proportional der absoluten Temperatur sein würde, fallen läßt und für U eine andere Temperaturfunktion einführt. Auf Grund anderer Überlegungen sind Einstein und Stern[3]) dazu gekommen, die Rotationsenergie eines mit zwei Freiheitsgraden rotierenden Molekels gleich zu setzen:

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} + \frac{1}{2}h\nu. \qquad (1)$$

($\nu =$ Frequenz der Rotation, h und k die bekannten Konstanten aus der Planckschen Strahlungsformel). Der Verlauf von U als Funktion von T ist dann (wenn ν unabhängig von der Temperatur genommen wird), ungefähr wie angegeben ist durch Kurve 2 (siehe Figur). Die gerade Linie 1 stellt den Verlauf von U dar nach der alten Annahme: $U = kT$.

Ausdruck (1) liefert für $T = 0$ einen Wert von U, welcher von Null verschieden ist, nämlich $= \frac{1}{2}h\nu$. Nimmt man keine Nullpunktsenergie an und läßt also im Ausdruck (1) das Glied $\frac{1}{2}h\nu$ fort, so wird der Verlauf von U mit der Temperatur dargestellt durch die Kurve 3.

Wenn man nun annehmen darf, daß die

1) Vgl. H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Suppl. No. 21b.

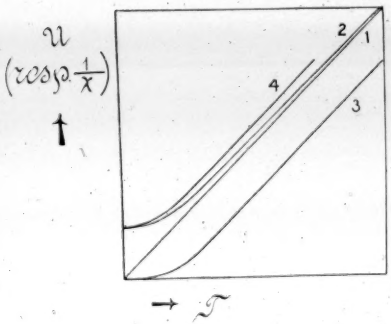
2) H. Kamerlingh Onnes und A. Perrier, Leiden Comm. No. 122a, 124a.

3) H. Kamerlingh Onnes und E. Oosterhuis, Leiden Comm. No. 129b, 132e, 134d.

1) P. Langevin, Ann. chim. phys. (8) **5**, 70, 1905.

2) Von Kamerlingh Onnes und Perrier wurden diese Abweichungen in Beziehung gebracht zu dem Festfrieren von Elektronen an Atome, verursacht durch das Zurruhekommen von Planckschen Vibratoren. Die Suszeptibilität bekommt dann einen konstanten Wert, wenn die Rotationsgeschwindigkeiten proportional mit $\sqrt{T}$ bleiben. In der vorliegenden Abhandlung wird eine Voraussetzung ausgearbeitet, wobei die elementaren Magnete selbst unverändert bleiben.

3) A. Einstein und O. Stern, Ann. d. Phys. **40**, 551, 1913.



Proportionalität von der Suszeptibilität χ mit $\frac{1}{U}$ gilt (siehe § 2), und $\frac{1}{\chi}$ also proportional U[1]) ist, so muß $\frac{1}{\chi}$ dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigen wie die Rotationsenergie U, und wird man durch Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen bei verschiedenen Temperaturen eine Einsicht in den Verlauf der Rotationsenergie der Molekeln dieser Substanzen bekommen können.

§ 4. Ausgehend von dieser Voraussetzung kann man nun sofort aus den Messungen der Suszeptibilität schließen, daß eine Kurve von der Form 3 unmöglich den Verlauf von $\frac{1}{\chi}$ (bzw. U) darstellen kann. Bei allen Beobachtungen bei niedrigen Temperaturen, bei welchen Abweichungen vom Curieschen Gesetz auftreten, ist nämlich gefunden, daß das Produkt χT bei niedrigeren Temperaturen kleinere Werte hat als bei höheren Temperaturen, während nach Kurve 3 das Produkt χT immer größer werden müßte bei niedrigeren Temperaturen, und für $T = 0$ unendlich groß werden müßte. Die Annahme einer Nullpunktsenergie dagegen (Kurve 2 und auch Kurve 4, siehe weiter unten) wird zu Abweichungen vom Curieschen Gesetz, genau in demselben Sinne, wie immer konstatiert worden ist, führen. In einer Bemerkung zu dem oben zitierten Artikel von Einstein und Stern war Weiss schon zu einer ähnlichen Auffassung gekommen, auf Grund welcher er aus Curies Messungen der Suszeptibilität von gasförmigem Sauerstoff das Bestehen einer Nullpunktsenergie ableitete.

Nach Kurve 2 (und 4) muß $\frac{1}{\chi}$ und also χ bei niedrigen Temperaturen einen konstanten endlichen Wert annehmen, was bei Platin z. B. schon fast ganz der Fall ist, und wozu auch die anderen, in flüssigem Wasserstoff untersuchten Substanzen eine deutliche Tendenz zeigen. Man hat also allen Grund dafür, um für U die Temperaturfunktion (1) mit der Nullpunktsenergie anzunehmen.

§ 5. Für eine Anzahl von Substanzen ist untersucht, ob der Verlauf ihrer Suszeptibilität mit der Temperatur auch quantitativ in Übereinstimmung mit den gemachten Voraussetzungen ist. Das ν, welches in der Formel für U auftritt, ist bei den Berechnungen nicht unabhängig von der Temperatur genommen (ν unabhängig von der Temperatur führt zu der Kurve 2, siehe oben), sondern, wie auch von Einstein und Stern dargetan ist, ist ν gegeben durch die Beziehung

$$\nu^2 = 2\,\nu_0\,\frac{U}{h}. \qquad (2)$$

Der Verlauf von U (bzw. $\frac{1}{\chi}$) als Funktion von T, welcher aus den Formeln (1) und (2) folgt, ist durch die Kurve 4 angegeben. ν_0 ist der Wert, welchen ν bei sehr niedrigen Temperaturen annimmt. ν_0 steht mit dem Trägheitsmoment I des Molekels in Zusammenhang nach der Formel

$$\nu_0 = \frac{h}{4\pi^2 I}. \qquad (3)^1)$$

An erster Stelle kann nun bemerkt werden, daß die durch (1) und (2) ausgedrückte Abhängigkeit von U von der Temperatur für nicht zu niedrige Temperaturen zu der früher aus den Beobachtungen abgeleiteten empirischen Beziehung $\chi(T + \Delta) =$ konstant führt (siehe § 1). Entwickelt man nämlich (1) in eine Reihe, und behält man davon nur drei Glieder, was für große Werte von T sicher gestattet ist, so findet man:

$$U = h\nu\left(\frac{1}{\frac{h\nu}{kT}} - \frac{1}{2} + \frac{1}{12}\frac{h\nu}{kT}\right) + \frac{1}{2}h\nu,$$

$$U = kT + \frac{1}{12}\frac{h^2\nu^2}{kT}.$$

1) Auch hier ist U die Rotationsenergie für zwei Freiheitsgrade und wird also durch Ausdruck (1) dargestellt; die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wird ja nur durch die Rotation um Achsen senkrecht zur magnetischen Achse des Moleküls bestimmt; wegen der Einfachheit sind die Trägheitsmomente — und damit ν — für diese Rotationsachsen einander gleich genommen.

1) Zu den Formeln (2) und (3) kommt man, wenn man bedenkt, daß $U = \frac{1}{2}I(2\pi\nu)^2$. Für $T = 0$ liefert dies: $\frac{1}{2}h\nu_0 = \frac{1}{2}I(2\pi\nu_0)^2$, also $\nu_0 = \frac{h}{4\pi^2 I}$. Dieses substituiert in $U = \frac{1}{2}I(2\pi\nu)^2$ liefert Gl. (2).

Setzt man jetzt ein:

$$\nu^2 = 2\nu_0 \frac{U}{h},$$

so kommt:

$$U = kT + \frac{1}{6}\frac{h\nu_0}{kT}U,$$

$$U = \frac{kT}{1 - \frac{1}{6}\frac{h\nu_0}{kT}} = kT\left(1 + \frac{1}{6}\frac{h\nu_0}{kT}\right) =$$

$$= k\left(T + \frac{1}{6}\frac{h\nu_0}{k}\right) = k(T + \Delta).$$

Weil nach der Annahme $\frac{1}{\chi}$ proportional mit U ist, so kommt man zu der Beziehung

$$\frac{1}{\chi} = C(T + \Delta),$$

oder:

$$\chi(T + \Delta) = C,$$

welche Beziehung für wasserfreies Mangansulfat z. B. oberhalb von Stickstofftemperaturen schon früher empirisch gefunden war. Daß bei anderen Substanzen, z. B. bei kristallisiertem Mangansulfat, oberhalb von Stickstofftemperaturen das Gesetz von Curie ziemlich gut bestätigt gefunden wurde, ist natürlich dem geringen Wert von Δ, also von $\frac{h\nu_0}{k}$, zuzuschreiben.

Mit Hilfe der Formeln (1) und (2) ist weiter der Wert von $\frac{U}{kT}$ für eine Anzahl von Werten von $\frac{kT}{h\nu_0}$ berechnet. Wenn die gemachten Voraussetzungen richtig sind, so muß für eine paramagnetische Substanz $\frac{1}{\chi T}$ als Funktion von T denselben Verlauf haben wie $\frac{U}{kT}$ als Funktion von $\frac{kT}{h\nu_0}$. Die Vergleichung der beiden Funktionen ist ausgeführt mittels logarithmischer Diagramme[1]); in dem einen Diagramm wurden als Abszissen genommen: $\log\frac{kT}{h\nu_0}$, als Ordinate $\log\frac{U}{kT}$, im zweiten Diagramm als Abszissen $\log T$ und als Ordinate $\log\frac{1}{\chi T}$. Bei fast allen untersuchten Substanzen konnte ein gutes Aufeinanderfallen der beiden Kurven erreicht werden. Die benötigte Verschiebung in die Abszissenrichtung gibt dabei den Wert von $\frac{h\nu_0}{k}$ für die betrachtete Substanz.

In den beiden untenstehenden Tabellen folgen die erhaltenen Resultate für zwei Substanzen. Der Wert von $\frac{h\nu_0}{k}$, welcher für die betreffende Substanz angenommen werden muß, um ein möglichst gutes Aufeinanderfallen der beiden Kurven zu bekommen, ist in den Tabellen angegeben. In der ersten vertikalen Reihe steht die absolute Temperatur T, in der zweiten die beobachteten Werte von χ. Ausgehend von einem dieser beobachteten Werte sind weiter für die anderen Temperaturen die Werte von χ berechnet nach den Formeln (1) und (2); diese berechneten Werte von χ stehen in der vierten Reihe. In der fünften findet man die prozentischen Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten. Endlich sind in der dritten Reihe die Werte des Produkts χT angegeben, um über die Abweichungen vom Curieschen Gesetz urteilen zu können.

Tabelle I.

Kristallisiertes Mangansulfat[1]).

$MnSO_4 \cdot 4H_2O$. $\frac{h\nu_0}{k} = 6{,}6$.

T	$\chi_{beob.} \cdot 10^6$	$\chi_{beob.} \cdot T \cdot 10^6$	$\chi_{ber.} \cdot 10^6$	$100\frac{\chi_{beob.} - \chi_{ber.}}{\chi_{beob.}}$
288,7°K.	66,3	19140	66,3	—
169,6	111,5	18910	112,6	−0,9
77,4	247	19120	245	+0,8
70,5	270	19030	268	+0,7
64,9	292	18950	291	+0,4
20,1	914	18370	904	+1,1
17,8	1021	18170	1015	+0,6
14,4	1233	17760	1231	+0,2

Tabelle II.

Wasserfreies Mangansulfat[1]).

$MnSO_4$. $\frac{h\nu_0}{k} = 83$.

T	$\chi_{beob.} \cdot 10^6$	$\chi_{beob.} \cdot T \cdot 10^6$	$\chi_{ber.} \cdot 10^6$	$100\frac{\chi_{beob.} - \chi_{ber.}}{\chi_{beob.}}$
293,9°K.	87,8	25800	86,3	+1,7
169,6	144,2	24660	145,4	−0,8
77,4	274,8	21270	284,0	−3,3
64,9	314,5	20410	325,7	−3,5
20,1	603	12120	603	—
17,8	627	11160	619	+1,3
14,4	636	9158	628	+1,3

Das kristallisierte Mangansulfat zeigt erst in flüssigem Wasserstoff deutliche Abweichungen vom Curieschen Gesetz, und gehört also zum

1) Vgl. H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Math. Enz. V. 10; Leiden Comm. Suppl. No. 23, § 33.

1) Leiden Comm. No. 132e.

Typus a) von § 1; das wasserfreie Mangansulfat zeigt Abweichungen im ganzen untersuchten Temperaturgebiet (Typus b). Für beide Stoffe ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ziemlich befriedigend, obwohl die auftretenden Differenzen wohl ein wenig größer sind als die Beobachtungsfehler.

Auf dieselbe Weise wurde gefunden:

für kristallisiertes Ferrosulfat: $\frac{h\nu_0}{k} = 10$,

für kristallisiertes Manganchlorid: $\frac{h\nu_0}{k} = 13$.

Für eine Substanz wie Platin, bei welcher die Abweichungem vom Curieschen Gesetz enorm sind, wird $\frac{h\nu_0}{k}$ einen großen Wert haben müssen. Aus den Beobachtungen für Platin, in Leiden gemacht (Leiden Comm. No. 132e) folgt ein Wert von $\frac{h\nu_0}{k}$ ungefähr $= 1500$, aus denen von Honda (oberhalb Zimmertemperatur) ein noch größerer Wert.

§ 6. Wie aus dem oben Gesagten ersichtlich ist, zeigen Stoffe, welche stark vom Curieschen Gesetz abweichen, große Werte von $\frac{h\nu_0}{k}$. Dies ist auch einleuchtend, weil Stoffe mit großem Wert von $\frac{h\nu_0}{k}$ auch eine große Nullpunktsenergie $\left(\frac{1}{2} h\nu_0\right)$ haben werden und deshalb U $\left(\text{oder mit anderen Worten } \frac{1}{\chi}\right)$ bei weitem nicht proportional mit T bei niedrigen Temperaturen sein wird.

Nach Formel (3) ist weiter ν_0 umgekehrt proportional mit dem Trägheitsmoment des Molekels. Man kann also erwarten, daß Stoffe mit einem großen Trägheitsmoment (und also kleinem ν_0) kleine Abweichungen vom Curieschen Gesetz zeigen werden und umgekehrt. Dies wird von den Beobachtungen im allgemeinen sehr gut bestätigt. Ein Stoff wie Gadolinsulfat $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (vgl. Leiden Comm. No. 122a), welcher sehr schwere Molekeln hat, an welchen noch 8 Moleküle Kristallwasser haften, zeigt selbst in flüssigem Wasserstoff noch fast keine Abweichungen von Curies Gesetz. Wasserfreies Mangansulfat weicht schon bei Zimmertemperatur stark ab; bei kristallisiertem Mangansulfat, wo jedes Molekül noch mit 4 Wassermolekeln beladen ist, und also ein großes Trägheitsmoment haben wird, treten deutliche Abweichungen von Curies Gesetz erst in flüssigem Wasserstoff auf. Platin, das sehr stark abweicht, würde also Molekeln mit sehr kleinem Trägheitsmoment haben. Daß der Einfluß der Kristallwassermolekeln durch Vergrößerung des Trägheitsmoments wirken könnte, wurde schon früher von Kamerlingh Onnes und Perrier bemerkt. Sie stellten sich dabei vor, daß die Abweichung vom Curieschen Gesetz die Folge war von dem Zurruhekommen von Planckschen Vibratoren, und daß deren Frequenz bei dem Molekül des kristallisierten Gadolinsulfats kleiner sein würde als bei dem nicht beschwerten Molekül.

Durch Vergleichung von wasserfreiem und kristallisiertem Mangansulfat kann man zu einer Schätzung kommen über den Abstand der Mittelpunkte der Kristallwassermolekeln vom Mittelpunkt des $MnSO_4$-Moleküls. Das Trägheitsmoment von $MnSO_4$ ist nämlich $= 8.7 \times 10^{-41}$, das von $MnSO_4 \cdot 4H_2O$: 109.7×10^{-41}. Denkt man sich nun z. B., daß von den 4 Wassermolekeln zwei in einer Richtung senkrecht zur Drehungsachse und die beiden anderen auf der Drehungsachse liegen, so findet man aus der Differenz der Trägheitsmomente der $MnSO_4$- und $MnSO_4 \cdot 4H_2O$-Molekeln für den oben genannten Abstand den Wert: 4.4×10^{-9}. Dieser Abstand ist zwar von derselben Größenordnung wie die molekularen Abmessungen, aber doch kleiner als der Wert, welchen man für den Radius z. B. eines Wasserstoffmoleküls annimmt (1×10^{-8}). Unsere Betrachtungen würden also darauf weisen, daß die Kristallwassermolekeln zum Teil das Molekül, mit welchem sie verbunden sind, durchdringen.

§ 7. Auf Anweisung des Herrn Dr. Keesom — dem ich für mehrere nützliche Ratschläge großen Dank schuldig bin — sind von mir auch noch Vergleichungen gemacht zwischen den Beobachtungen und einer anderen Formel, in welcher nicht, wie bei Einstein und Stern, angenommen wird, daß bei einer bestimmten Temperatur alle Molekeln mit derselben Geschwindigkeit rotieren, sondern wobei mit dem Auftreten von verschiedenen Frequenzen, was die Rotation betrifft, gerechnet wird. Herr Keesom denkt sich die molekularen Rotationsbewegungen in dem betrachteten Körper analysiert in eine Anzahl von stehenden Wellen, welche man weiter durch eine analoge partielle Differentialgleichung mit analogen Grenzbedingungen, (eventuell kommen Bäuche anstatt Knoten) sich beherrscht denken kann, wie z. B. die Schallwellen in einem Gase. Er kam so zu der Vorstellung, daß Gleichung (4) aus Leiden Comm. Suppl. No. 30a, mit $\nu_m \sim U^{1/2}$ in Analogie zu Gleichung (5) und (7) dort, auch für die Rotationsbewegungen gelten könnte. Da aber die Übereinstimmung von beobachteten und auf diese Weise berechneten Werten von χ

wenig besser ist als bei der oben befolgten Berechnungsweise, sind in dieser Abhandlung wegen der Einfachheit die Berechnungen nach der Einstein-Sternschen Auffassung — also mit einem bestimmten ν bei einer bestimmten Temperatur — mitgeteilt.

§ 8. Zusammenfassung. Das Bestehen einer Nullpunktsenergie ist in der letzten Zeit durch verschiedene Untersuchungen plausibel geworden:

1. Den Verlauf der spezifischen Wärme des Wasserstoffs bei niedrigen Temperaturen haben Einstein und Stern durch die Annahme einer Nullpunktsenergie befriedigend erklären können.

2. Auch für die Translationsbewegung in Gasen ist Einführung einer Nullpunktsenergie notwendig gefunden worden[1]).

3. Daß die Quantentheorie mit Einführung einer Nullpunktsenergie für die Theorie der freien Elektronen in Metallen wichtig ist, und mehrere Schwierigkeiten, welche der Äquipartitionstheorie anhaften, verschwinden läßt, ist von Keesom[2]) gezeigt.

4. Endlich findet, wie aus dieser Abhandlung hervorgeht, die Annahme einer Nullpunktsenergie für die Rotation eine wichtige Stütze in den Beobachtungen der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen; denn mit Hilfe dieser Annahme gelingt es, die Mehrzahl der bei niedrigen Temperaturen gefundenen Abweichungen[3]) vom Curieschen Gesetz, welche sich hauptsächlich auf drei anscheinend sehr verschiedene Typen zurückführen lassen (§ 1), unter einen Gesichtspunkt zu vereinigen[4]), und auch quantitativ befriedigend zu erklären.

1) Mitteilung an den Wolfskehl-Kongreß in Göttingen, von H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom. Siehe auch W. H. Keesom, Leiden Comm. Suppl. No. 30a; diese Zeitschr. **14**, 665, 1913.

2) W. H. Keesom, Leiden Comm. Suppl. No. 30b; diese Zeitschr. **14**, 670, 1913.

3) Von dem abnormalen Verhalten des wasserfreien Ferrosulfats, das ein Maximum der Suszeptibilität zeigt, ist hier abgesehen.

4) In dieser Weise wird die in § 1 erwähnte, von Kamerlingh Onnes und Perrier ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß es für den Paramagnetismus korrespondierende absolute Temperaturen gibt, die bei jeder Substanz proportional mit einer bestimmten, für die Substanzen charakteristischen Temperatur gesetzt werden müssen; hier wird aber anstatt der von ihnen als solche angenommene Temperatur der maximalen Suszeptibilität die aus der Nullpunktsenergie zu berechnende „innere Temperatur" $\frac{1}{2}\frac{h\nu_0}{k}$ gesetzt.

(Eingegangen 31. Juli 1913.)

Zur Theorie der Raumgitterschwingungen und der spezifischen Wärme fester Körper.

Von Hans Thirring.

Die vorliegende Note knüpft unmittelbar an die in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeiten von Born und Kármán[1]) an und enthält die Auswertung des von diesen Autoren aufgestellten strengen Integralausdruckes (50) für den Energieinhalt bzw. die spezifische Wärme von regulären Kristallen als Funktion der Temperatur und der Elastizitätskonstanten. Die aus der Theorie der Raumgitterschwingungen abgeleitete Formel gestattet mit Hilfe der im nachstehenden entwickelten Potenzreihen eine numerische Berechnung der spezifischen Wärme regulär kristallinischer Körper im Temperaturintervall von $T =$ ca. 60^0 absol. bis $T = \infty$, wobei die Abweichungen von den beobachteten Werten zwischen 6 Proz. und 15 Proz. schwanken.

Es soll zunächst ganz kurz der Gedankengang rekapituliert werden, aus dem der in Rede stehende Integralausdruck gewonnen wurde.

Born und Kármán gehen aus von einem unendlichen kubischen Gitter von Atomen, dessen Gitterkonstante a sein möge, und stellen das System von unendlich vielen Differentialgleichungen auf für die Schwingungen, welche die einzelnen Atome bei Annahme quasielastischer Kräfte unter dem Einflusse der 18 nächsten Nachbarn ausführen. Die Lösungen der Differentialgleichungen sind von der Gestalt:

$$u_{l,m,n} = u e^{i(2\pi\nu t + l\varphi + m\psi + n\chi)}, \quad (1)$$

wobei $u_{l,m,n}$ die Verschiebung eines Atoms parallel der x-Achse ist, l, m, n die Ordnungszahlen des Atoms sind, ν die Schwingungszahl und φ, ψ, χ die Wellenlängen parallel den Koordinatenachsen bestimmen. Es ist

$$\lambda_x = \frac{2\pi a}{\varphi}, \quad \lambda_y = \frac{2\pi a}{\psi}, \quad \lambda_z = \frac{2\pi a}{\chi}. \quad (2)$$

Von den 4 Parametern der Lösungen sind nur 3 willkürlich; sie sind miteinander verknüpft durch die Dispersionsgleichung:

1) M. Born u. Th. v. Kármán, diese Zeitschr. **13**, 297, 1912; **14**, 15, 65, 1913.

2) Ich führe hier ν als Schwingungszahl und nicht als Frequenz ein, wie Born und Kármán, die

$$u_{l,m,n} = u e^{i(\nu t + l\varphi + m\psi + n\chi)}$$

setzen. Das hat seinen rein äußerlichen Grund darin, daß man dann in der Planckschen Formel für die mittlere Energie einer Normalschwingung

$$\frac{R}{N}\frac{\beta\nu}{e^{\beta\frac{\nu}{T}} - 1}$$

unter β den gebräuchlichen Wert $h:k$ in sec/grad ausgedrückt verstehen darf, während Born und Kármán, die dieselbe Formel verwenden, $\beta = \frac{h}{2\pi k}$ setzen müßten.

$$\begin{vmatrix} A(\varphi,\psi,\chi) - 4\pi^2 m\nu^2 & B(\varphi,\psi) & B(\varphi,\chi) \\ B(\psi,\varphi) & A(\psi,\chi,\varphi) - 4\pi^2 m\nu^2 & B(\psi,\chi) \\ B(\chi,\varphi) & B(\chi,\psi) & A(\chi,\varphi,\psi) - 4\pi^2 m\nu^2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (3)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} A(\varphi,\psi,\chi) &= 2\alpha(1-\cos\varphi) + 2\beta(2-\cos\psi-\cos\chi) + 4\gamma(2-\cos\varphi\cos\psi-\cos\varphi\cos\chi) \\ B(\varphi,\psi) &= 4\gamma\sin\varphi\sin\psi, \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

wobei α, β, γ Funktionen der Kantenlänge des Elementarwürfels a und der Elastizitätskonstanten sind:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= a(C_{11} - C_{44} - C_{12}) \\ 2\beta &= a(C_{44} - C_{12}) \\ 4\gamma &= a(C_{44} + C_{12})^1) \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

m bedeutet die Masse des Atoms.

Die Gleichung (3) liefert für jedes Wertetripel (φ, ψ, χ) 3 positive Werte für ν. Man erhält alle möglichen Schwingungen des Raumgitters, wenn man φ, ψ, χ von 0 bis 2π variiert, oder mit anderen Worten den Phasenpunkt im (φ, ψ, χ)-System einen Würfel von der Kantenlänge 2π dreimal überstreichen läßt und dabei für ν jedesmal eine andere Wurzel von (3) verwendet.

Born und Kármán führen dann mit Hilfe der Theorie der quadratischen Formen von unendlich vielen Veränderlichen durch Linearsubstitution Normalkoordinaten ein und erhalten so die unabhängigen Eigenschwingungen des Raumgitters. Sie machen nun die Annahme, daß jeder von diesen Eigenschwingungen mit der Schwingungszahl ν eine mittlere Energie gemäß der Planckschen Formel zukommt:

$$E = \frac{R}{N}\frac{\beta'\nu}{e^{\beta'\frac{\nu}{T}} - 1} = f(\nu)^2). \qquad (6)$$

Um dann eine Formel für den gesamten Energieinhalt aufzustellen, hat man bloß zu untersuchen, wieviel Eigenschwingungen in das Gebiet zwischen ν und $\nu + d\nu$ fallen. Man kann aber auch die Einteilung der Eigenschwingungen so vornehmen, daß man alle jene zusammenfaßt, deren φ, ψ, χ in einem Elementarparalleliped mit den Kanten $d\varphi, d\psi, d\chi$ liegen. Den letzteren Weg schlagen Born und Kármán ein und gelangen zu dem äußerst einfachen und eleganten Resultat:

Die Zahl der Eigenschwingungen, die in das Elementargebiet $d\varphi, d\psi, d\chi$ fallen, ist für alle Werte der φ, ψ, χ dieselbe, oder mit anderen Worten: die Phasendichte im (φ, ψ, χ)-System ist konstant.

Aus diesem Satze und der Annahme über die Energieverteilung folgt sofort der Ausdruck für die Gesamtenergie:

$$E = N\frac{1}{(2\pi)^3}\sum_1^3{}_k \int_0^{2\pi}\!\!\int\!\!\int f(\nu_k)\,d\varphi, d\psi, d\chi, \qquad (7)$$

wobei N die Zahl der Gitterpunkte bedeutet und ν_1, ν_2, ν_3 die Wurzeln von (3), also Funktionen von φ, ψ, χ sind. Die Integration ist in bezug auf alle 3 Variable von 0 bis 2π zu erstrecken. Es ist hier stillschweigend der Übergang von einem unendlichen Raumgitter (für das ja bloß der Satz von der Konstanz der Phasendichte gilt) auf ein endliches gemacht worden, doch kann man sich leicht überlegen, daß in Anbetracht der enorm großen Zahl der Atome in Kristallen mittlerer Größe die Approximation durch ein unendliches Gitter eine gestattete sein wird.

Born und Kármán ersetzen für die numerische Auswertung den etwas komplizierten Ausdruck (7) durch einen angenäherten einfacheren, der nur eine Integration erfordert und der bei geeigneter Wahl einer Maximalfrequenz ν_0 eine C-T-Kurve liefert, die dem tatsächlichen Verlauf sehr gut entspricht. Nun enthält aber diese vereinfachende Annäherung einerseits eine nicht ganz gerechtfertigte Annahme[1]) und andrerseits wird durch sie gerade das Wesentliche des Ausdrucks (7) verwischt, nämlich die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von den Elastizitätskonstanten des Kristalls.

Der Verfasser hat es daher einer Anregung E. Schrödingers folgend unternommen, die strenge Formel (7) durch Reihenentwicklungen brauchbar zu machen. Die Methode besteht darin, die Funktion $f(\nu)$ in bekannter Weise in eine Potenzreihe zu entwickeln und dann die Reihenfolge der unendlichen Summation und der endlichen (über die drei Wurzeln) zu vertauschen. Dadurch erhält man unter dem Integral eine Reihe aus den Potenzsummen der Wurzeln, die sich bekanntlich vermittels der Newtonschen Formeln durch die symmetrischen Grundfunktionen ausdrücken lassen. Die Potenzsummen werden dadurch ganze rationale Funktionen von cos und sin der Integrationsvariabeln,

1) Mit Benützung der angenäherten Gl. (13) l. c. pag. 301 (1912).

2) β' zum Unterschied von der elastischen Konstante β.

1) Daß nämlich der Mittelwert $\bar{\nu}_k$ über eine Ebene parallel zu einer Würfelfläche gleich $\nu_0 \sin\varphi/2$ ist (l. c. 303, 1912), was zur Folge hätte, daß ν_k für alle Punkte der Würfeloberfläche verschwindet, was nicht der Fall ist, denn für das Wertetripel $0, \pi, 0$ z. B. ist $\nu_k \neq 0$.

so daß sich die Integrationen über die einzelnen Glieder der Reihe ohne weiteres durchführen lassen. Leider wird der Bau der betreffenden Polynome in $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$ bald ein überaus komplizierter, so daß sich die Berechnung der Potenzsummen über $\sum_k \nu_k^8$ hinaus mit einem endlichen Zeitaufwand nur schwer machen läßt. Immerhin lassen aber die berechenbaren Glieder in einem zur Orientierung genügenden Temperaturintervall den Verlauf der spezifischen Wärme erkennen.

§ 1. Aufstellung der Reihenentwicklung für $\frac{C}{C_\infty}$.

Wir wollen unsere Überlegungen auf das Grammatom einer Substanz beziehen; dadurch wird die Zahl N, die in den Formeln (6) und (7) vorkommt, in beiden Fällen dieselbe, nämlich die Anzahl der Moleküle im Mol und die Substitution von (6) in (7) liefert:

$$E = \frac{RT}{(2\pi)^3} \sum_1^3 {}_k \iiint \frac{\beta' \frac{\nu}{T}}{e^{\beta' \frac{\nu}{T}} - 1} \, d\varphi, d\psi, d\chi \quad (8)$$

und unter Benützung der auch von Debye verwendeten Reihe[1])

$$\frac{x}{e^x - 1} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{B_2}{2!} x^2 - \frac{B_4}{4!} x^4 + \frac{B_6}{6!} x^6 - \cdots \quad (9)$$

(wobei die B_i die Bernoullischen Zahlen sind):

$$E = \frac{RT}{(2\pi)^3} \sum_1^3 {}_k \int_0^{2\pi} \iint \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\beta' \nu}{T} + \frac{B_2}{2!} \left(\frac{\beta' \nu}{T}\right)^2 - \frac{B_4}{4!} \left(\frac{\beta' \nu}{T}\right)^4 + \cdots \right\} d\varphi, d\psi, d\chi, \quad (10)$$

oder wenn man die Summation $\sum_1^3 {}_k$ unter dem Integralzeichen vornimmt und zur Abkürzung setzt

$$\nu_1^{2\lambda} + \nu_2^{2\lambda} + \nu_3^{2\lambda} = s_\lambda; \quad (11)$$

$$E = \frac{R}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \iint \left\{ 3T - \frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) + \frac{B_2}{2!} \frac{\beta'^2 s_1}{T} - \frac{B_4}{4!} \frac{\beta'^4 s_2}{T^3} + \cdots \right\} d\varphi, d\psi, d\chi. \quad (12)$$

Durch Differentiation nach T erhält man daraus die spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{R}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \iint \left\{ 3 - \frac{B_2}{2!} \left(\frac{\beta'}{T}\right)^2 s_1 + \frac{B_4}{4!} \left(\frac{\beta'}{T}\right)^4 s_2 - \cdots \right\} d\varphi, d\psi, d\chi. \quad (13)$$

1) Siehe Serret-Scheffers, Lehrb. d. Differential- und Integralrechnung, 2. Bd., p. 246, 1907.

Es gilt dabei $s_k < s_1^k$; da nun die Reihe (9) für alle Werte $|x| < 2\pi$ konvergiert, so konvergiert die Reihe in (13) gleichmäßig für alle Temperaturen oberhalb von

$$T = \frac{\beta' \sqrt{s_1}}{2\pi}.$$

Wenn man nun eine Minimaltemperatur T_0 einführt vermöge

$$T_0 = \frac{\beta' \sqrt{s_{1\,\max}}}{2\pi}, \quad (14)$$

wobei $s_{1\,\max}$ den größten Wert im Integrationsraum bedeutet, kann man für alle Temperaturen $> T_0$ die Integration gliedweise vornehmen und erhält bei Einführung von

$$J_k = \frac{1}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \iint s_k \, d\varphi, d\psi, d\chi \quad (15)$$

den endgültigen Ausdruck

$$C = 3R \left\{ 1 - \frac{B_2}{2!} J_1 \left(\frac{\beta'}{T}\right)^2 + \frac{B_4}{4!} J_2 \left(\frac{\beta'}{T}\right)^4 - \cdots \right\} \quad (16)$$

oder wegen $C_\infty = 3R$:

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - \frac{B_2}{2!} J_1 \left(\frac{\beta'}{T}\right)^2 + \frac{B_4}{4!} J_2 \left(\frac{\beta'}{T}\right)^4 - \cdots \quad (16')$$

Der von Debye[1]) aus seiner Theorie abgeleitete Satz, daß die Temperaturkurve der spezifischen Wärme für alle einatomigen Körper dieselbe ist, falls man die Temperatur in Vielfachen einer für den betreffenden Körper charakteristischen Temperatur θ ausdrückt, gilt hier nur als Annäherung, insofern als die Koeffizienten J_k mit wachsendem Index näherungsweise so wachsen wie die Potenzen von J_1, so daß man $\beta' \sqrt{J_1} = \theta$ setzen könnte und dann die Beziehung hätte:

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - \frac{B_2}{2!} \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + 3 \frac{B_4}{4!} \left(\frac{\theta}{T}\right)^4 - 5 \frac{B_6}{6!} \left(\frac{\theta}{T}\right)^6 \cdots, \quad (17)$$

eine Reihenentwicklung, die mit der Debyeschen fast völlig übereinstimmt. Es wird später gezeigt werden, wie groß die Abweichungen von der Beziehung $J_k = J_1^k$ sind.

Die etwas komplizierte, wenn auch prinzipiell unschwierige Ausrechnung der J_k wird der Übersichtlichkeit wegen in einem Anhang separat behandelt; hier sollen bloß die Resultate für die ersten 4 Koeffizienten angegeben werden:

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.

$$J_1 = \frac{1}{2m\pi^2}\cdot\delta,$$

$$J_2 = \frac{1}{(2m\pi^2)^2}\left\{\delta^2 + \frac{1}{2}(\alpha^2+2\beta^2+8\gamma^2)\right\},$$

$$J_3 = \frac{1}{(2m\pi^2)^3}\left\{\delta^3 + 3\delta\,\frac{1}{2}(\alpha^2+2\beta^2+8\gamma^2) + 2\gamma^3\right\}, \qquad (18)$$

$$J_4 = \frac{1}{(2m\pi^2)^4}\left\{\delta^4 + 3\delta^2(\alpha^2+2\beta^2+8\gamma^2) + 8\delta\gamma^3 + \frac{3}{8}\alpha^4 + \frac{9}{4}\beta^4 + 31\gamma^4 + 3\alpha^2\beta^2 + 11\alpha^2\gamma^2 + 35\beta^2\gamma^2 + 2\alpha\beta\gamma^2\right\}.$$

Dabei sind α, β, γ die durch die Gleichungen (5) definierten Größen und δ ist eine Abkürzung für den stets wiederkehrenden Ausdruck

$$\delta = (\alpha + 2\beta + 4\gamma) = a(C_{11} + C_{44} - C_{12}). \qquad (5')$$

Um also die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur zu bilden, hat man aus (5), (5') und (18) die Koeffizienten J_k zu bestimmen und erhält dann durch Einsetzen in (16) eine Potenzreihe in T mit Zahlkoeffizienten.

§ 2. Numerische Werte für Steinsalz, Sylvin und Kupfer. Diskussion der Resultate.

Die Reihe (16) wurde ausgewertet für *Cu*, *NaCl* und *KCl*, weil das die einzigen Substanzen sind, die dem regulären Kristallsystem angehören und für die sowohl die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen als auch die Elastizitätskonstanten bestimmt sind.

In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Materialkonstanten zusammengestellt. Die Dichte d und die Elastizitätskonstanten wurden aus Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 4. Aufl., 1912 entnommen. Für die Zahl der Moleküle im Mol (die ebenso wie d in die Berechnung der Masse m und des Abstandes a eingeht) wurde der Perrinsche Wert $N = 6{,}8\cdot 10^{23}$ verwendet und dementsprechend $\beta = h : k = 5{,}8\cdot 10^{-11}$ gesetzt. In der Reihe (16) treten dann noch die Bernoullischen Zahlen auf:

$$B_2 = \frac{1}{6};\quad B_4 = \frac{1}{30};\quad B_6 = \frac{1}{42};\quad B_8 = \frac{1}{30};$$

$$B_{10} = \frac{5}{66}\cdots$$

und schließlich $C_\infty = 3R = 5{,}94$.

Tabelle 1.

	NaCl	*KCl*	*Cu*
$a\cdot 10^8$ cm	3,40	3,81	2,188
$m\cdot 10^{23}$ g	8,60	10,96	9,36
$C_{11}\cdot 10^{-11}$ dyn/cm^{-2}	4,68	3,68	13,17
$C_{44}\cdot 10^{-11}$ „	1,27	0,64	5,18
$C_{12}\cdot 10^{-11}$ „	1,294	0,194	6,45
d g/cm^{-3}	2,18	1,98	8,9

Mit diesen Werten ergeben sich aus (18) die ersten vier Koeffizienten:

	NaCl	*KCl*	*Cu*
$J_1\cdot 10^{-24}$ . . .	9,35	7,28	15,0
$J_2\cdot 10^{-50}$ . . .	1,013	0,666	3,10
$J_3\cdot 10^{-75}$ . . .	1,25	0,680	5,81
$J_4\cdot 10^{-100}$ . . .	1,64	0,636	13,62

Nach dem oben besprochenen Debyeschen Gesetz müßten die Beziehungen erfüllt sein

$$J_1 = J_k^{1/k}\ (k = 1, 2, 3\cdots). \qquad (19)$$

Die Abweichungen davon sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	NaCl	*KCl*	*Cu*
$J_2^{1/2} : J_1$	1,078	1,120	1,172
$J_3^{1/3} : J_1$	1,165	1,205	1,197
$J_4^{1/4} : J_1$	1,210	1,208	1,280

Durch Einsetzen der J in die Reihe (16) erhält man die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen; die Umrechnung auf die (beobachteten) spezifischen Wärmen bei konstantem Druck geschah mit Hilfe der von Nernst und Lindemann[1]) verwendeten Formel:

$$C_p = C_v(1 + C_v A T)$$

mit den dort angegebenen Werten von A

Substanz	$A\cdot 10^5$
NaCl	3,0
KCl	2,2
Cu	1,4

Die Endresultate sind in den Tabellen 2—4 zusammengestellt.

Tabelle 2. *NaCl*.

T	C_p ber. N.-L.	C_p beob. N.-L.	C_p ber. B.-K.	Abweichung in Proz.
83,8	—	3,82	4,22	10,4
83,4	3,61	3,75	4,19	11,6
69,0	2,94	3,13	3,59	14,5
67,5	2,87	3,06	3,54	15,6

1) Nernst und Lindemann, Ann. d. Phys. **38**, 426, 1911.

Tabelle 3. *KCl.*

T	C_p			Abweichung in Proz.
	ber. N.-L.	beob. N.-L.	ber. B.-K.	
86	4,40	4,36	4,62	6,8
76,6	4,10	4,11	4,35	5,8
70,0	3,85	3,79	4,08	7,6
62,9	3,57	3,36	3,75	11,5
57,6	3,25	3,06	3,45	12,6
52,8	2,96	2,80	3,11	11,0

Tabelle 4. *Cu.*

T	C_p			Abweichung in Proz.
	ber. N.-L.	beob. N.-L.	ber. B.-K.	
88	3,37	3,38	3,81	12,6
87	3,35	3,36	3,75	11,6

Die zweite und dritte Spalte enthält die von Nernst und Lindemann[1]) aus ihrer Formel berechneten und beobachteten Werte, die vierte gibt die Werte, die aus (16) berechnet wurden, und die fünfte Spalte enthält die Abweichungen der letztgenannten von den Beobachtungsresultaten.

Die Übereinstimmung ist nicht so außerordentlich gut wie bei der Nernst-Lindemannschen Formel, bei der die Abweichungen zwischen 0 und 7 Proz. schwanken, es ist aber zu bedenken, daß für $NaCl$ und KCl zunächst überhaupt keine Übereinstimmung zu erwarten war, weil ja die Theorie nur für einatomige Körper gilt[2]), und daß ferner die verwendeten Elastizitätskonstanten für Kupfer nach den eigenen Worten W. Voigts[3]) nur als vorläufige Resultate betrachtet werden können. Außerdem sind die Elastizitätskonstanten bei Zimmertemperatur gemessen, während das hier in Betracht kommende Temperaturintervall um -200^0 C liegt. Wenn man nun annimmt — was zu erwarten ist — daß die C_{ik} bei sinkender Temperatur größer werden, dann verschieben sich auch die Werte der spezifischen Wärmen, so daß sie den beobachteten Werten näher kommen.

Man kann also im allgemeinen die Übereinstimmung mit der Erfahrung eine nicht unbefriedigende nennen.

Allerdings verschlechtern sich die Resultate, wenn man die aus der Strahlungstheorie gewonnenen Werte für N und $h:k$ verwendet. Es schien aber nicht unangebracht, gerade hier, wo es sich um eine reine Molekulartheorie handelt, den Perrinschen Wert zu nehmen. Verwendung des Millikanschen Werts $N = 7 \cdot 10^{23}$ hätte die Resultate noch verbessert.

1) Berl. Ber. 1911, S. 494.

2) Ebenso wie die Theorie von Debye, der überhaupt keine Werte für Steinsalz und Sylvin angibt.

3) Berl. Ber. 1884, S. 16.

Anhang. Die Berechnung der Koeffizienten J_1 bis J_4.

Die an sich ganz uninteressanten und dabei recht verwickelten Rechnungen, die zu Bestimmung der J_1 bis J_4 führen, sollen hier nur andeutungsweise gebracht werden, um eine etwaige Kontrolle der Gleichungen (18) zu erleichtern.

Die kubische Gleichung in ν^2, auf die alles ankommt, ist die Determinante (3); wir wollen in ihr zur Abkürzung einführen:

$$\left.\begin{aligned} &A(\varphi,\psi,\chi) = A_1; \quad A(\psi,\chi,\varphi) = A_2; \\ &\qquad A(\chi,\varphi,\psi) = A_3; \\ &B(\psi,\chi) = B(\chi,\psi) = B_1; \quad B(\chi,\varphi) = \\ &B(\varphi,\chi) = B_2; \; B(\varphi,\psi) = B(\psi,\varphi) = B_3, \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

ferner

$$\left.\begin{aligned} &\alpha + 2\beta + 4\gamma = \delta, \\ &\alpha\cos\varphi + \beta\cos\psi + \beta\cos\chi + \\ &+ 2\gamma\cos\varphi\cos\psi + 2\gamma\cos\varphi\cos\chi = \eta_1 \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

mit η_2, η_3 durch zyklische Vertauschung der φ, ψ, χ, so daß:

$$\begin{aligned} A_1 &= 2(\delta - \eta_1), \\ A_2 &= 2(\delta - \eta_2), \\ A_3 &= 2(\delta - \eta_3) \end{aligned}$$

wird. Schließlich wollen wir das dreifache Integral über den Würfel mit der Kante 2π einfach mit $\int dw$ bezeichnen. Wenn wir dann noch $\nu^2 = y$ setzen, gibt Entwicklung der Determinante (3) und Ordnen nach Potenzen von y:

$$\left.\begin{aligned} &y^3 - \frac{y^2}{4\pi^2 m}(A_1 + A_2 + A_3) + \\ &+ \frac{y}{(4\pi^2 m)^2}[(A_2A_3 + A_3A_1 + A_1A_2) - \\ &-(B_1^2 + B_2^2 + B_3^2)] - \frac{1}{(4\pi^2 m)^3}[A_1A_2A_3 - \\ &- (A_1B_1^2 + A_2B_2^2 + A_3B_3^2) + \\ &+ 2B_1B_2B_3] = 0. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Wenn man also mit p_1, p_2, p_3 die symmetrischen Grundfunktionen bezeichnet, wird:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{4\pi^2 m}(A_1 + A_2 + A_3), \\ p_2 &= \frac{1}{(4\pi^2 m)^2}[(A_2A_3 + A_3A_1 + A_1A_2) - \\ &\quad -(B_1^2 + B_2^2 + B_3^2)], \\ p_3 &= \frac{1}{(4\pi^2 m)^3}[A_1A_2A_3 - (A_1B_1^2 + \\ &\quad + A_2B_2^2 + A_3B_3^2) + 2B_1B_2B_3]. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Wir setzen nun $s_k = y_1^k + y_2^k + y_3^k$ und verwenden die Newtonschen Formeln:

$$s_1 = p_1,$$
$$s_2 = s_1 p_1 - 2p_2,$$
$$s_3 = s_2 p_2 - s_1 p_1 + 3p_3.$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Durch Einsetzen der Werte (23) erhält man

$$\left.\begin{aligned}
s_1 &= \frac{1}{4\pi^2 m}[A_1 + A_2 + A_3],\\
s_2 &= \frac{1}{(4\pi^2 m)^2}\{[A_1^2 + A_2^2 + A_3^2] + \\
&\quad + 2[B_1^2 + B_2^2 + B_3^2]\},\\
s_3 &= \frac{1}{(4\pi^2 m)^3}\{[A_1^3 + A_2^3 + A_3^3 + \\
&\quad + 3[A_1(B_2^2 + B_3^2) + A_2(B_3^2 + B_1^2) + \\
&\quad + A_3(B_1^2 + B_2^2)] + 6 B_1 B_2 B_3\},\\
s_4 &= \frac{1}{(4\pi^2 m)^4}\{[A_1^4 + A_2^4 + A_3^4] + \\
&\quad + 4A_1^2(B_2^2 + B_3^2) + A_2^2(B_3^2 + B_1^2) + \\
&\quad + A_3^2(B_1^2 + B_2^2)] + 4[A_2 A_3 B_1^2 + \\
&\quad + A_3 A_1 B_2^2 + A_1 A_2 B_3^2] + \\
&\quad + 8[A_1 + A_2 + A_3] B_1 B_2 B_3 + \\
&\quad + 2(B_1^2 + B_2^2 + B_3^2)^2\}.
\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Hier wären nun die Werte für die A und B aus (4) einzusetzen und dann die dreifache Integration vorzunehmen. Da nun $A(\varphi, \psi, \chi)$ selbst ein sechsgliedriges Polynom ist, würde s_4 schon ein äußerst komplizierter Ausdruck aus mehreren tausend Summanden werden; zum Glück sind aber die Integrale über die s_4 viel einfachere Polynome, so daß sie für die Rechnung noch brauchbar sind. Zunächst ist zu bemerken: die $A_1 A_2 A_3$ gehen auseinander durch zyklische Vertauschung der φ, ψ, χ hervor, andererseits ist der Integrationsraum symmetrisch in bezug auf die drei Variabeln, es gilt also:

$$\int dw\, A_1^n = \int dw\, A_2^n = \int dw\, A_3^n \qquad n = 1, 2, 3 \cdots.$$

Dasselbe gilt für die B, man kann also die in eckigen Klammern stehenden Trinome in (24) immer auf ein Glied zusammenziehen, z. B.

$$\int dw\,[A_1 + A_2 + A_3] = 3 \int dw\, A_1.$$

Ferner ist

$$\int_0^{2\pi} \cos^{2n+1}\alpha\, d\alpha = 0; \qquad \int_0^{2\pi} \sin^{2n+1}\alpha\, d\alpha = 0,$$

es fallen daher alle Glieder weg, in denen eine ungerade Potenz irgendeines sin oder cos der Integrationsvariabeln vorkommt, daher ist auch

$$\int \eta_1(\varphi, \psi, \chi)\, dw = 0.$$

Es ergibt sich also für den ersten Koeffizienten unter Berücksichtigung der Definitionsgleichung (15):

$$J_1 = \frac{1}{3(2\pi)^3}\frac{1}{4\pi^2 m} \cdot 3 \int dw\, 2(\delta - \eta_1) = \frac{1}{2m\pi^2}\delta.$$

In J_2 tritt das Integral auf:

$$\int dw\,(\delta^2 - 2\delta\eta_1 + \eta_1^2 + 2 \cdot (2\gamma)^2 \sin^2\varphi \sin^2\psi).$$

Hier fällt der zweite Summand weg und in

$$\int \eta_1^2\, dw$$

liefern nur die Quadrate der Summanden, nicht aber die Doppelprodukte einen Beitrag; daher ergibt sich:

$$J_2 = \frac{1}{(2m\pi^2)^2}\left\{\delta^2 + \frac{1}{2}(\alpha^2 + 2\beta^2 + 8\gamma^2)\right\}.$$

Ferner ist:

$$J_3 = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{8}{(4\pi^2 m)^3} \int dw\,\{[\delta - \eta_1]^3 + \\ + 3[\delta - \eta_1](2\gamma)^2(\sin^2\psi \sin^2\chi + \sin^2\chi \sin^2\varphi) + \\ + 2(2\gamma)^3 \sin^2\varphi \sin^2\psi \sin^2\chi\},$$

oder nach Auflösung der eckigen Klammern und Weglassung aller Summanden, deren Integral verschwindet:

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{1}{(2m\pi^2)^3} \int dw\,\{\delta^3 + 3\delta\eta_1^2 + \\ + 3\delta(2\gamma)^2(\sin^2\psi \sin^2\chi + \sin^2\chi \sin^2\varphi) + \\ 2(2\gamma)^3 \sin^2\varphi \sin^2\psi \sin^2\chi\} = \\ = \frac{1}{(2m\pi^2)^3}\left\{\delta^3 + \frac{3}{2}\delta(\alpha^2 + 2\beta^2 + 8\gamma^2) + 2\gamma^3\right\}.$$

Ebenso wollen wir von J_4 im Integranden nur jene Glieder anschreiben, die für die Integration einen Betrag liefern, dann ist:

$$J_4 = \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{1}{(2m\pi^2)^4} \int dw\,\{\delta^4 + 6\delta^2\eta_1^2 + \eta_1^4 + \\ + 4[\delta^2 + \eta_1^2] \cdot (2\gamma)^2(\sin^2\chi \sin^2\varphi + \sin^2\varphi \sin^2\psi) + \\ + 4[\delta^2 + \eta_1\eta_2](2\gamma)^2 \sin^2\varphi \sin^2\psi + \\ + 8\delta(2\gamma)^3 \sin^2\varphi \sin^2\psi \sin^2\chi + \\ + \frac{2}{3}(2\gamma)^4(\sin^2\psi \sin^2\chi + \sin^2\chi \sin^2\varphi + \\ + \sin^2\varphi \sin^2\psi)^2\}.$$

Der Integrand besteht nach Auflösung der eckigen Klammern aus 9 Summanden, wenn wir das Integral über den $k$ten davon mit $J_4^{(k)}$ bezeichnen und für den Augenblick

$$(2m\pi^2)^4 = \varkappa$$

setzen, so wird einzeln:

$$\varkappa J_4^{(1)} = \delta^4,$$
$$\varkappa J_4^{(2)} = 3\delta^2(\alpha^2 + 2\beta^2 + 4\gamma^2),$$
$$\varkappa J_4^{(3)} = \frac{3}{8}(\alpha^4 + 6\beta^4 + 36\gamma^4) + 3\alpha^2\beta^2 + \\ + 9\alpha^2\gamma^2 + 27\gamma^2\beta^2,$$
$$\varkappa J_4^{(4)} = 8\delta^2\gamma^2,$$
$$\varkappa J_4^{(5)} = 2\alpha^2\gamma^2 + 6\beta^2\gamma^2 + 6\gamma^4,$$
$$\varkappa J_4^{(6)} = 4\delta^2\gamma^2,$$
$$\varkappa J_4^{(7)} = 2\alpha\beta\gamma^2 + 2\beta^2\gamma^2 + \gamma^4,$$
$$\varkappa J_4^{(8)} = 8\delta\gamma^3,$$
$$\varkappa J_4^{(9)} = \frac{21}{2}\gamma^4.$$

Addition der Teilresultate liefert:

$$J_4 = \frac{1}{(2m\pi^2)^4}\{\delta^4 + 3\delta^2(\alpha^2 + 2\beta^2 + 8\gamma^2) + + 8\delta\gamma^3 + \frac{3}{8}\alpha^4 + \frac{9}{4}\beta^4 + 31\gamma^4 + 3\alpha^2\beta^2 + + 11\alpha^2\gamma^2 + 35\beta^2\gamma^2 + 2\alpha\beta\gamma^2\}$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (18).

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Born- und Kármánsche Theorie der spezifischen Wärme regulär kristallinischer Körper sich mit Hilfe von Reihenentwicklungen vollständig durchrechnen läßt. Es wird die spezifische Wärme von Kupfer, Steinsalz und Sylvin bei tiefen Temperaturen berechnet, dabei ergeben sich Abweichungen von den beobachteten Werten im Ausmaße von 6 bis 16 Proz., die sich jedoch theoretisch rechtfertigen lassen.

Meinem Freunde E. Schrödinger spreche ich für seine Mitarbeit meinen herzlichsten Dank aus.

Institut für theoretische Physik der Universität Wien, 12. Juli 1913.

(Eingegangen 15. Juli 1913.)

Über die Verteilung der γ-Strahlen auf die einzelnen Produkte der Thoriumreihe.

Von Lise Meitner und Otto Hahn.

Von den drei radioaktiven Strahlengruppen sind die γ-Strahlen diejenigen, deren Ursprung und Natur heute als am wenigsten geklärt betrachtet werden muß. Die Annahme, daß die γ-Strahlen Ätherimpulse seien, die die Emission schneller β-Strahlen begleiten, analog wie die Bremsung schneller Kathodenstrahlen das Auftreten der Röntgenstrahlen bedingt, stützt sich wesentlich auf rein qualitative Befunde. Aus denselben hatte man gefolgert, daß γ-Strahlen nur bei der Emission durchdringender β-Strahlen auftreten. Genauere Versuche der neueren Zeit haben indes ergeben, daß die Verhältnisse nicht so einfach liegen, wie man ursprünglich annahm. Zunächst wurde die elektromagnetische Natur der γ-Strahlen in Zweifel gezogen. Aber auch die Entstehung der γ-Strahlen als Sekundärerscheinung bei der Emission der β-Strahlen wurde in Frage gestellt. Soddy und Russell[1]) führten eine systematische Untersuchung durch, um das Verhältnis der β- zur γ-Strahlung für die verschiedenen radioaktiven Produkte festzustellen. Sie kamen zu dem Resultat, daß weder in bezug auf Durchdringbarkeit, noch auf relative Intensität, noch bezüglich der Homogenität die β-Strahlen eine Beziehung zu den γ-Strahlen der betreffenden Produkte aufweisen. Vielmehr besteht nach ihnen ein gewisser Parallelismus zwischen γ- und α-Strahlen.

Daß in einzelnen Fällen mit intensiver β-Strahlung eine nur schwache γ-Strahlung einhergehen kann, war schon früher beim Radium E[1]) beobachtet worden. Während die Intensität der γ-Strahlen beim Radium C rund 2 Proz. der β-Strahlung beträgt, macht sie beim Radium E unter gleichen Bedingungen nur 0,16 Promille aus. Da aber die β-Strahlen von $Ra\,E$ durchschnittlich sehr viel leichter absorbierbar sind wie die des $Ra\,C$, so ist die geringe Intensität der γ-Strahlen vielleicht durch die geringere Geschwindigkeit der β-Strahlen bedingt. Wenigstens ist dies nach der Ätherimpulstheorie zu erwarten, wie Sommerfeld in einer theoretischen Arbeit über die Struktur der γ-Strahlen gezeigt hat[2]). Dagegen ist mit dieser Theorie kaum in Einklang zu bringen der Befund von Hahn und Meitner[3]), daß Thorium C, obwohl es eine etwa doppelt so starke und durchdringendere β-Strahlung aussendet wie sein Umwandlungsprodukt Thorium D, sich nur zu höchstens 5 Proz. an der γ-Strahlung von Thorium $C + D$ beteiligt. Zu demselben Resultat kamen auch Marsden und Darwin[4]) bei ihrer Untersuchung des aktiven Niederschlags des Thoriums.

Eine interessante, von den oben dargelegten Annahmen abweichende Auffassung vertritt Rutherford[5]) in seinen neuesten Arbeiten. Danach entstehen die γ-Strahlen nicht bei der Emission der β-Strahlen, sondern durch die Geschwindigkeitsänderung, die die β-Strahlen im radioaktiven Atom selbst erfahren.

Rutherford diskutiert nämlich den Umstand, daß die β-Strahlen einer einheitlichen radioaktiven Substanz im Magnetfeld in ein linienreiches Spektrum zerlegt erscheinen. Die Annahme, daß das radioaktive Atom eine so große Anzahl β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten gleichzeitig emittiere, ist durch Zählungsversuche der β-Strahlen sehr unwahrscheinlich gemacht. Rutherford nimmt daher an, daß primär nur β-Strahlen derselben Geschwindigkeit

1) F. Soddy und A. S. Russell, Phil. Mag. **21**, 130, 1911.

1) Meyer und v. Schweidler, Wien. Ber. (2a) **115**, 63, 1906.

2) A. Sommerfeld, Münch. Ber. **1911**, 1—60.

3) O. Hahn und L. Meitner, diese Zeitschr. **13**, 390 bis 393, 1912.

4) E. Marsden und C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **87**, 17—29, 1912.

5) E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **24**, 453—462, 1912.

emittiert werden, die aber beim Passieren des Atoms ruckweise Geschwindigkeitsänderungen erleiden. Dabei entstehen γ-Strahlen und Rutherford zieht die Möglichkeit in Betracht, daß überhaupt alle sogenannten primären γ-Strahlen ihren Ursprung einer derartigen diskontinuierlichen Geschwindigkeitsänderung der β-Strahlen innerhalb des Atoms verdanken.

Daß tatsächlich γ-Strahlen beim Auftreffen von β-Strahlen auf Materie entstehen, wurde, während frühere Versuche negative Resultate ergeben hatten, in neuerer Zeit einwandfrei erwiesen[1]). Die neuesten Angaben von Chadwick[2]) und Chadwick und Russell[3]) zeigen, daß auch durch α-Strahlen γ-Strahlen erzeugt werden.

Chadwick und Russell haben speziell die die α-Strahlen des Ioniums bzw. Radiothors begleitenden γ-Strahlen untersucht. Das Mengenverhältnis dieser γ-Strahlen ist der Größenordnung nach das gleiche wie das der von den α-Strahlen des Radium *C* sekundär erzeugten γ-Strahlen. Beim Ionium werden drei Gruppen von γ-Strahlen gefunden, von denen die eine Gruppe, die etwa 75 Proz. der gesamten γ-Strahlung ausmacht, durch 0,003 cm Aluminium vollständig absorbiert wird. Es handelt sich also hier um γ-Strahlen von ganz anderer Absorbierbarkeit, als sie die gewöhnlichen primären γ-Strahlen aufweisen. Chadwick und Russell halten es nicht für unwahrscheinlich, daß man es hierbei mit der charakteristischen Röntgenstrahlung des Thorium- oder Ioniumatoms zu tun hat.

Wie immer man sich zu den verschiedenen Theorien stellen mag, wird man es jedenfalls als wünschenswert betrachten müssen, das Problem möglichst von der experimentellen Seite aus zu fördern. Wir haben von diesem Gesichtspunkt aus sämtliche β-strahlende Substanzen des Thoriums, soweit sie nicht als γ-strahlend schon bekannt waren, auf γ-Strahlen geprüft. Dabei sei gleich bemerkt, daß wir unsere Untersuchung der angewendeten Versuchsbedingungen wegen auf γ-Strahlen beschränken mußten, deren Durchdringungsvermögen größer ist als das durchschnittliche Durchdringungsvermögen der zugehörigen β-Strahlen. Wir haben nämlich unsere Versuche ohne Magnetfeld ausgeführt, so daß wir die β-Strahlen nur durch Einschaltung von Folien abblenden konnten. Dabei werden natürlich etwa vorhandene weiche γ-Strahlen, wie sie beispielsweise E. Rutherford und H. Richardson[1]) beim $RaB + C$ neuerdings gemessen haben, vollständig absorbiert und somit der Beobachtung entzogen.

1) J. A. Gray, Proc. Roy. Soc. (A) **85**, 171, 1911.
2) J. Chadwick, Phil. Mag. (6) **24**, 594—600, 1912.
3) J. Chadwick and A. S. Russell, Nature **90**, 463, 1912.

1. Thorium *X*.

Beim Thorium *X* haben wir schon vor einigen Jahren eine absorbierbare β-Strahlung nachgewiesen[2]), deren Geschwindigkeit zu 51 Proz. und 47 Proz. Lichtgeschwindigkeit bestimmt wurde[3]). Um nun zu sehen, ob *ThX* auch eine diesen β-Strahlen entsprechende γ-Strahlung besitzt, wurde nach folgendem Prinzip verfahren. *ThX* wurde vollständig von seinen Zerfallsprodukten befreit, und der Anstieg der Aktivität bei Einschiebung einer Anzahl verschieden dicker Folien messend verfolgt. Die Art des Anstiegs läßt erkennen, inwieweit sich *ThX* an der β- oder γ-Strahlung beteiligt.

Um *ThX* von seinen Zerfallsprodukten zu befreien, wurde eine Lösung von etwa 0,3 mg *ThX* auf einem Platindeckel eingedampft und dreimal im Gebläse geglüht. Daß *ThB*, das flüchtiger ist als *ThC*, bei dieser Behandlung vollständig entfernt wird, war schon bei früheren Versuchen festgestellt worden. Die Zunahmekurven lassen erkennen, daß auch von *ThC* nach dem Glühen nur weniger als 2 Promille der Gleichgewichtsaktivität vorhanden gewesen sein können. Es wurden nun mit diesem Präparat Anstiegskurven in einem β-Elektroskop aufgenommen (α-Strahlen kamen also nicht zur Messung), und zwar einmal für das unbedeckte Präparat, ferner mit 0,5 mm *Al*, 1,5 mm *Al*, 2,5 mm *Al* und endlich 2,5 mm *Al* + 0,7 mm Blei zwischen Präparat und Elektroskop.

Die nachstehende Tabelle zeigt den Verlauf der Anstiegskurven. Kolumne 2 enthält die Aktivitätswerte zur Zeit Null in willkürlichem Maß, Kolumne 3 die Werte zur Zeit der maximalen Aktivität, Kolumne 4 das Verhältnis der maximalen zur Anfangsaktivität.

Die Messungen wurden im Anfang so rasch hintereinander ausgeführt, daß eine Extrapolation auf die Zeit Null aus den Anstiegskurven ohne Schwierigkeit vorgenommen werden konnte.

Präparat bedeckt mit	Anfangsaktivität $= J_0$	maximale Aktivität $= J_m$	J_m/J_0
0 mm *Al*	1400	85000	60,8
0,5 „ „	60	28000	466
1,5 „ „	30	5840	194
2,5 „ „	15	1530	102
2,5 mm *Al* + 0,7 mm *Pb*	5	932	186

1) E. Rutherford and H. Richardson, Phil. Mag. (6) **25**, 722—734, 1913.
2) O. Hahn und L. Meitner, diese Zeitschr. **11**, 493 bis 497, 1910.
3) O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, diese Zeitschr. **13**, 264—266, 1912.

Die Zahlen zeigen, daß die Zunahme mit 0 Aluminiumblättern am geringsten ist, was auch zu erwarten ist, da ja Thorium *X* β-Strahlen emittiert, die sich hier also zu etwa 1,8 Proz. der Maximal-β-Aktivität beteiligen. Da diese β-Strahlen in 0,5 mm Aluminium vollständig absorbiert werden, so erklärt sich der starke Anstieg der Aktivität für 0,5 mm Aluminium, der von den durchdringenden β-Strahlen des aktiven Niederschlags herrührt. Bei Verwendung von noch dickeren Folien wird die Zunahme der durchdringenden Strahlung wieder geringer, um bei noch weiterer Steigerung der Dicke wieder zu wachsen. Dies kann man auf folgende Weise erklären. Thorium *X* emittiert eine γ-Strahlung, die durchdringender als die durchdringenden β-Strahlen des aktiven Niederschlags ist. In dem Maße, in dem die Folien dicker, die durchdringenden β-Strahlen also mehr ausgeschaltet werden, kommt diese γ-Strahlung stärker zur Geltung. Das Verhältnis der Maximalaktivität zur Anfangsaktivität wird also kleiner. Andererseits ist diese γ-Strahlung aber weniger durchdringend als die γ-Strahlung des aktiven Niederschlags. Da durch 2,5 mm Aluminium + 0,7 mm Blei nur noch γ-Strahlen durchgehen, die durchdringenderen natürlich in größerem Prozentsatz wie die weicheren, muß das obengenannte Verhältnis wieder wachsen. Durch die Annahme einer absorbierbaren γ-Strahlung bei Thorium *X* kommt man also zu einer völligen Übereinstimmung mit den oben angeführten experimentellen Befunden. Bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen kamen die γ-Strahlen des Thorium *X* bei Verwendung von 2,5 mm Aluminium als absorbierende Schicht am stärksten zur Geltung. Irgendwelche quantitative Messungen über Beteiligung und Absorbierbarkeit dieser γ-Strahlen haben wir, da wir ohne Magnetfeld arbeiteten, nicht ausgeführt.

2. Thorium *B*.

Um Thorium *B* auf γ-Strahlen zu prüfen, ist der gegebene Weg der, *ThB* frei von seinen Zerfallsprodukten herzustellen und den Anstieg der γ-Aktivität mit dem der α-Aktivität zu vergleichen. Da *ThB* keine α-Strahlen aussendet, so gibt die α-Anstiegskurve ein Maß für die ursprüngliche Reinheit des verwendeten *ThB*-Präparats. Besitzt es auch keine eigene γ-Strahlung, so muß die γ-Anstiegskurve vollkommen identisch mit der α-Anstiegskurve verlaufen. Emittiert es dagegen γ-Strahlen, so läßt die Abweichung der beiden Anstiegskurven einen Rückschluß zu auf die Beteiligung der *ThB*-γ-Strahlen an der γ-Strahlung des aktiven Niederschlags im Gleichgewicht.

Um *ThB* frei von seinen Zerfallsprodukten herzustellen, wurde folgendermaßen verfahren. Der aus wenigen Milligrammen Radiothor an den Wänden eines Wägegläschens gesammelte aktive Niederschlag wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst. In die kochende Lösung wurden nacheinander mehrere Nickelbleche gehängt in der Weise, daß das erste Nickelblech etwa 10 Minuten in der Lösung gelassen wurde, das zweite wieder 10 Minuten, das dritte 5 Minuten usw. Da sich *ThC* auf dem Nickel niederschlägt, so wird durch das Auswechseln der Nickelbleche erreicht, daß das in Lösung gebliebene *ThD* zerfällt und man so *ThB* quantitativ von seinen Zerfallsprodukten befreit. Nachdem das letzte Nickelblech aus der Lösung genommen worden war, wurde die Lösung auf zwei Uhrgläsern möglichst schnell zur Trockne eingedampft und sofort der Anstieg der α- und γ-Aktivität gemessen. Natürlich wurde der weitaus größte Teil für die γ-Messung genommen, während für die α-Messung nur ganz geringe Spuren eingedampft wurden. Die ersten α- und γ-Messungen wurden etwa 5—7 Minuten nach Herausnahme des letzten Nickelblechs vorgenommen. Für die α-Messungen diente ein durch 0,006 mm Aluminium abgeschlossenes Elektroskop, dessen Ionisierungsraum ein Zylinder von 8,5 cm Höhe und 5,5 cm Radius war.

Für die γ-Messungen wurde ein allseitig geschlossenes Wilsonsches Elektroskop verwendet, dessen Ionisierungsraum etwa 2,5 mal so groß war wie der des α-Elektroskops. Die γ-Strahlen mußten vor ihrem Eintritt in das Elektroskop die 2 mm starke Messingwand des Elektroskops durchdringen. Außerdem konnten noch nach Belieben Bleifolien um den Mantel des Elektroskops gelegt werden. Bei dieser Anordnung werden die β-Strahlen von *ThC* kaum, und die des *ThB* überhaupt nicht mitgemessen, und auch von den γ-Strahlen nur diejenigen, die 2 mm Messing zu durchdringen vermögen.

Die ohne Einschaltung von Blei aufgenommenen γ-Anstiegskurven zeigen nun in der Tat eine solche Abweichung von den gleichzeitig aufgenommenen α-Anstiegskurven, wie sie zu erwarten ist, wenn *ThB* γ-Strahlen emittiert. Der Vergleich geschah in der üblichen Weise, indem die beiden Kurven durch Gleichsetzen ihrer maximalen Werte aufeinander umgerechnet wurden. Eine derartig erhaltene Kurve ist in Fig. 1 als Kurve *a* wiedergegeben. Während die α-Aktivität von Null ansteigt, besitzt die γ-Aktivität zur Zeit Null einen Wert, der ca. 22 Proz. der Maximalaktivität entspricht. Diese 22 Proz. Anfangsaktivität rühren also von den γ-Strahlen des *ThB* her. Um nun zu prüfen, ob diese γ-Strahlen des *ThB* absorbierbarer oder durchdringender als die γ-Strahlen von

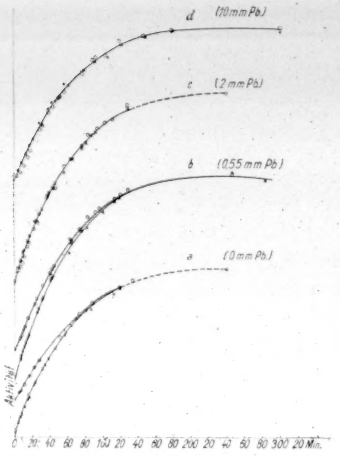


Fig. 1.

$ThC + D$ sind, wurden die Anstiegskurven der γ-Aktivität von reinem ThB unter Zwischenschaltung verschieden dicker Bleifolien zwischen Präparat und Elektroskop neu aufgenommen. Zu jeder γ-Anstiegskurve wurde gleichzeitig die entsprechende α-Anstiegskurve gemessen, und die beiden Kurven in der angegebenen Weise aufeinander umgerechnet.

Die Resultate sind in den Kurven *b*, *c* und *d* der Fig. 1 wiedergegeben. Kurve *b* entspricht einer Messung mit 0,55 mm Blei, Kurve *c* einer solchen mit 2,0 mm und Kurve *d* einer mit 10 mm zwischengeschaltetem Blei. Man sieht, daß die γ-Strahlen von ThB sehr viel leichter absorbierbar sind als die von $ThC + D$.

In der Kurve *b* beteiligt sich die γ-Strahlung von ThB noch zu knapp 15 Proz. an der Gesamtstrahlung. Die Kurven *c* und *d* lassen keinerlei γ-Strahlung von ThB herrührend mehr erkennen. Berechnet man indes aus dem experimentellen Befund, daß sich die ThB-γ-Strahlung bei unserer Versuchsanordnung ohne zwischengeschaltetes Blei zu 22 Proz., durch 0,55 mm Blei hindurch zu rund 15 Proz. beteiligt, wie viel bei Annahme eines Exponentialgesetzes von dieser γ-Strahlung durch 2 mm Blei noch hindurchgeht, so ergibt sich, daß dies etwa 5 Proz. sein müßten. Tatsächlich liegen aber hier die den γ-Strahlen entsprechenden Punkte anfänglich sogar ein wenig unterhalb der α-Strahlenkurve. Das kommt daher, daß ursprünglich immer etwas ThD — wenn auch nur in sehr geringer Menge — im Überschuß beim ThB vorhanden war. Die Zunahme infolge der Nachbildung von $ThC + D$ wird durch die Abnahme des ThD ein wenig verringert, und zwar macht sich dies, da ThD durchdringende γ-Strahlen besitzt, bei größerer Dicke der Bleischichten stärker geltend.

In erster Annäherung ergeben die Versuche, daß die hier aufgefundene ThB-γ-Strahlung in etwa 1 mm Blei zur Hälfte absorbiert wird.

3. $ThC + D$.

Wir haben schon in einer früheren Arbeit[1]) gezeigt, daß ThC, obwohl seine β-Strahlen beträchtlich durchdringender und intensiver sind, als die β-Strahlen von ThD, sehr wenig, vielleicht aber überhaupt keine γ-Strahlen emittiert.

Wir haben nun versucht, durch genaue Messungen festzustellen, ob die geringe Menge γ-Strahlen, die man maximal dem ThC zuschreiben kann, sich vielleicht in ihrem Absorptionsvermögen von dem der ThD-γ-Strahlen unterscheiden lassen. Zu diesem Zwecke wurde einerseits für dasselbe Präparat, andererseits für verschiedene Präparate die Dicke der Bleifolien variiert, durch die die Anstiegskurven von ursprünglich ThD-freiem ThC gemessen wurden. Wenn ThC γ-Strahlen emittiert, deren Durchdringungsfähigkeit eine andere ist als die der ThD-γ-Strahlen, so müssen die Anstiegskurven je nach der Dicke der absorbierenden Bleifolien verschieden ausfallen, weil sich ja dann die ThC-γ-Strahlen zu verschiedenem Betrage beteiligen.

ThC wurde auf Nickel nach der Methode von v. Lerch niedergeschlagen. ThD bleibt dabei quantitativ in Lösung. Das Nickelblech wurde in zwei Teile geschnitten und möglichst rasch (unter ähnlichen Bedingungen wie oben das ThB) zur Messung gebracht.

Die Resultate sind in den Kurven *a*—*c* (Fig. 2) wiedergegeben. Jede Kurve umfaßt für dasselbe Präparat, aber verschiedene Bleidicken, zwei Meßreihen, die durch Gleichsetzung der Maxima aufeinander umgerechnet sind. Kurve *a* entspricht zwei gleichzeitig aufgenommenen Meßreihen ohne Blei bzw. durch 10 mm Blei, Kurve *b* den gleichzeitigen Messungen durch 0,4 mm bzw. 19 mm Blei, Kurve *c* den gleichzeitigen Messungen durch 1,5 bzw. 19 mm Blei. Die Kreuzchen gehören immer zu der Messung mit der geringeren Bleischicht, also beispielsweise in Kurve *a* zu der Messung ohne Blei. Die Kurven lassen erkennen, daß der Anstieg durch die verschiedenen Bleidicken hindurch immer derselbe ist. Wenn also ThC γ-Strahlen emittiert, so muß ihr Durchdringungsvermögen zwischen 0 und

1) O. Hahn und L. Meitner, l. c.

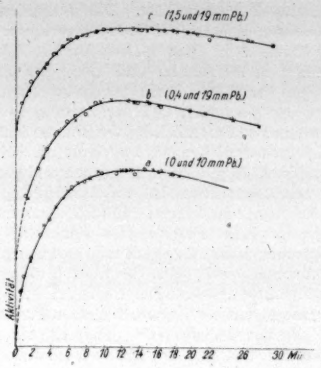


Fig. 2.

19 mm mit dem der ThD-γ-Strahlen identisch sein. Außerdem zeigen die Resultate wieder, daß, falls ThC überhaupt γ-Strahlen emittiert, diese höchstens 5 Proz. der γ-Strahlen von $ThC + D$ betragen können.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wird gezeigt, daß ThX eine γ-Strahlung besitzt, deren Absorbierbarkeit größer ist als die durchschnittliche Absorbierbarkeit der γ-Strahlen des aktiven Niederschlags.

2. Beim ThB wird eine γ-Strahlung nachgewiesen, die zur Hälfte in etwa 1 mm Blei absorbiert wird und sich bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen im Maximum zu 22 Proz. an der gesamten γ-Strahlung beteiligt.

3. Es wird gezeigt, daß, wenn ThC überhaupt γ-Strahlen emittiert, ihr Durchdringungsvermögen in dem untersuchten Bereich zwischen 0 und 19 mm Blei mit dem der ThD-γ-Strahlen identisch ist.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.

(Eingegangen 29. Juli 1913.)

Über das Uran X_2 — das neue Element der Uranreihe.

Von K. Fajans und O. Göhring.

1. Einleitung.

Die Untersuchung der ersten Umwandlungsstufen der Uranradiumreihe bietet große Schwierigkeiten wegen der Langlebigkeit ihrer Glieder. Bis vor kurzem konnte man als direktes experimentelles Resultat nur die Tatsache ansehen, daß aus Uran UX entsteht, und daß das Ionium die Muttersubstanz des Radiums ist. Man nahm dabei noch hypothetisch an, daß das Ionium aus UX gebildet wird, so daß folgendes Schema galt

$$U \xrightarrow{\alpha} UX \xrightarrow{\beta} Io \xrightarrow{\alpha} Ra.$$

Nachdem aber von H. McCoy und W. Ross[1]) und B. Boltwood[2]) gezeigt wurde, daß im radioaktiven Gleichgewicht Uran doppelt so viel α-Teilchen emittiert als die anderen Glieder der Uranradiumreihe, und E. Marsden und T. Barratt[3]) durch die Methode der Doppelszintillationen nachgewiesen haben, daß die beiden α-Teilchen nicht gleichzeitig emittiert werden, mußte man noch annehmen, daß das Uran ein Gemisch zweier α-Strahler vorstellt. Indessen blieben alle Versuche, das zweite Element durch chemische Methoden oder durch Diffusion[4]) vom Uran zu trennen, erfolglos. Man konnte daraus nur schließen, daß es in chemischer Hinsicht dem Uran sehr weitgehend gleicht und war auf indirekte Methoden angewiesen, um Näheres über die radioaktiven Eigenschaften dieses hypothetischen Produkts zu erfahren. Es gelang nun H. Geiger und J. Nuttall[5]) nachzuweisen, daß die zwei vom Uran emittierten α-Teilchen verschiedene Reichweite, nämlich 2,5 cm und 2,9 cm (Luft 0° 760 mm) besitzen. Aus der von diesen Autoren[6]) aufgestellten Beziehung zwischen der Lebensdauer der α-Strahler einer Umwandlungsreihe und der Reichweite ihrer Strahlen folgte dann, daß die zwei Produkte verschiedene Lebensdauer besitzen; und zwar entspricht der kleineren Reichweite gut die dem Uran selbst zugeschriebene Halbwertszeit von $5 \cdot 10^9$ Jahren, während für das zweite Produkt die Geiger-Nuttallsche Beziehung die Halbwertszeit $2 \cdot 10^6$ Jahre ergibt. Die zwei Produkte erhielten die Bezeichnung UI und UII und die genetischen Beziehungen der Uranreihe sind in der neuesten Auflage des Rutherfordschen Werkes durch das Schema

$$UI \xrightarrow{\alpha} UII \xrightarrow{\alpha} UX \xrightarrow{\beta} Io$$

wiedergegeben.

Dieses Schema erwies sich aber als sehr unwahrscheinlich, als durch die Arbeiten von A. Russell[7]), G. v. Hevesy[8]) und K. Fajans[9]) gezeigt worden ist, daß jede radioaktive Um-

1) Phys. Rev. **24**, 124, 1907.
2) Americ. Journ. of Science **25**, 269, 1908.
3) Proc. Phys. Soc. **23**, 367, 1911.
4) Diese Zeitschr. **14**, 63, 1913.
5) Phil. Mag. **23**, 439, 1912.
6) Phil. Mag. **22**, 613, 1911.
7) Chem. News **107**, 49, 1913.
8) Diese Zeitschr. **14**, 49, 1913.
9) Diese Zeitschr. **14**, 131 und 136, 1913.

wandlung eine beträchtliche Änderung des chemischen und elektrochemischen Charakters der Radioelemente hervorruft. Denn UI und UII sind außerordentlich ähnlich, und auch UX und Ionium gleichen sich in chemischer Hinsicht vollkommen und stellen beide vom Thorium untrennbare Elemente dar. Nach dem obigen Schema würde also weder die α-Strahlenumwandlung des UI, noch die β-Strahlenumwandlung des UX von einer merklichen Änderung des chemischen Charakters begleitet sein. Die erwähnten Autoren nahmen deshalb an, daß die betreffenden Umwandlungen nach dem folgenden Schema

$$\underset{6}{UI} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{UX} \xrightarrow{\beta} \underset{6}{UII} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{Io}$$

verlaufen, wo die Zahlen die Gruppen des periodischen Systems angeben, zu denen die betreffenden Elemente gehören. Gegen dieses Schema sprach keine der bekannten Tatsachen, seine Richtigkeit würde sich aber kaum direkt beweisen lassen, wenn es nicht zu einer neuen, der experimentellen Prüfung zugänglichen Konsequenz führen würde, die unabhängig von Russell und Fajans gezogen wurde. Es wurde von ihnen gleichzeitig die Theorie aufgestellt[1]), daß jede α-Strahlenumwandlung eine Verschiebung um zwei Gruppen, jede β-Strahlenumwandlung um eine Gruppe im periodischen System hervorruft. Sie zeigten nun, daß das zuletzt erwähnte Schema mit den Forderungen der Theorie sich insoweit deckte, als nach ihm die beiden α-Strahlenumwandlungen, die des UI und des UII, in der Tat mit einem Übergang in die zweitnächste niedrigere Gruppe des periodischen Systems stattfinden. Indessen widersprach das obige Schema insofern der Theorie, als nach ihm die β-Strahlenumwandlung des UX aus der vierten in die sechste Gruppe führen müsse, da eine solche eine Verschiebung nur um eine Gruppe hervorrufen sollte. Sowohl Russell als Fajans machten deshalb die Annahme, daß das UX aus zwei sukzessiven β-Strahlern besteht, von denen dem einen (UX_1) die dem UX zugeschriebene Halbwertszeit von 24,6 Tagen und seine chemischen Eigenschaften zukommen, während das aus ihm entstehende UX_2 ein kurzlebiges Element der fünften Gruppe sein sollte. Nach dieser Annahme lautet also das Umwandlungsschema

$$\underset{6}{UI} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{UX_1} \xrightarrow{\beta} \underset{5}{UX_2} \xrightarrow{\beta} \underset{6}{UII} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{Io}.$$

Als eine weitere Stütze für diese Annahme hat der eine von uns auch die Strahlungsverhältnisse des UX angeführt. Die β-Strahlen des UX lassen sich in zwei Gruppen zerlegen: eine sehr harte mit dem Absorptionskoeffizienten 15 cm^{-1} in Aluminium und eine sehr weiche mit 500 cm^{-1} [1]). Wenn auch zwischen der Härte der β-Strahlen und der Zerfallsgeschwindigkeit der betreffenden Radioelemente keine so eindeutigen Beziehungen bestehen, als bei den α-Strahlern, so gilt doch im großen und ganzen, daß sehr harte β-Strahlen von kurzlebigen, sehr weiche von langlebigen Produkten emittiert werden[2]). Einer Halbwertszeit von 24,6 Tagen entsprechen beim Vergleich mit anderen Fällen gut die weichen Strahlen des UX, Strahlen mit einem Absorptionskoeffizient von 15 cm^{-1} kommen aber sonst nur bei viel kurzlebigeren Produkten vor. Es lag deshalb nahe, zu vermuten, daß letztere Strahlen dem hypothetischen kurzlebigen UX_2 zukommen.

Wie wir vor einiger Zeit kurz mitteilten[3]), führten die Versuche, die zur Prüfung obiger Schlüsse angestellt wurden, zur Isolierung des vorausgesagten UX_2. Seine nähere Untersuchung bestätigte dabei alle diesem Element zugeschriebenen Eigenschaften. Es sei vorausgenommen, daß es sich um ein Produkt mit der Halbwertszeit von 1,15 Minuten handelt, dem die harten β-Strahlen des UX zukommen, und dessen chemische und elektrochemische Eigenschaften im vollen Einklang mit der Annahme stehen, daß ihm der bis jetzt freie Platz in der fünften Gruppe der letzten Horizontalreihe des periodischen System zukommt. Das Produkt mit der Halbwertszeit von 24,6 Tagen, dem die weichen β-Strahlen des UX zukommen, und das in die vierte Gruppe des periodischen Systems gehört, wird in der Folge als UX_1 bezeichnet. Wo einfach von UX die Rede ist, sind beide Produkte im Gleichgewicht verstanden.

2. Isolierung des UX_2.

Alle Versuche mit UX_2 sind durch die Kurzlebigkeit dieses Produkts sehr erschwert. Für die Untersuchung solcher Substanzen hat in anderen Fällen die Rückstoßmethode ausgezeichnete Dienste geleistet. Sie ist aber nur anwendbar zur Isolierung von Produkten der α-Strahlenumwandlungen, denn der β-Strahlenrückstoß ergibt keine praktisch verwertbaren

1) l. c., vgl. auch v. Hevesy, l. c.

1) H. W. Schmidt (diese Zeitschr. **10**, 6, 1909) gibt für den Absorptionskoeffizienten der harten Strahlen den Wert 14,4 cm^{-1} an, F. Soddy (Chemie der Radioelemente, S. 77) 16 cm^{-1}; wir fanden in unserer Versuchsanordnung ebenfalls 16 cm^{-1}.

2) Vgl. Rutherford, Radioactive Substances and their Radioactions 1913, S. 610, und R. Swinne, diese Zeitschr. **13**, 14, 1912. Man findet in dieser Arbeit auch eine Andeutung über die mögliche Komplexität des UX.

3) Naturwissenschaften **1**, 339, 1913.

Ausbeuten. Auch durch Verflüchtigung läßt sich eine Trennung der zwei Bestandteile des UX nicht erzielen. Man war deshalb zur Isolierung des UX_2 aus UX nur auf chemische und elektrochemische Methoden angewiesen.

Das Ausgangsprodukt für alle Versuche bildeten UX-Präparate, die aus reinem käuflichen Uranylnitrat[1]) gewonnen wurden. Die Abtrennung des UX geschah durch eine Kombination[2]) der Crookesschen Äther- und Karbonatmethode[3]). 500 g kristallisiertes Uranylnitrat wurde mit 500 bis 600 ccm Äther geschüttelt, die dabei entstehende wässerige Schicht, in der sich praktisch das ganze UX vorfindet, mit Ammoniumkarbonat gefällt und in überschüssige Ammoniumkarbonatlösung ($^1/_2$ normal) gegossen. Der kleine, unlöslich bleibende Rückstand, der die Verunreinigungen des Urans enthält, wurde einem Analysengang unterworfen, wobei bis 95 Proz. der ganzen β-Strahlenaktivität des Urans bei wenigen Milligrammen Eisen verblieben. Die durch Auflösung des Eisens gewonnenen UX-Lösungen werden in der Folge als Eisenlösungen bezeichnet. Für viele Versuche wurde das UX auf folgende Weise vom Eisen durch Thorium abgetrennt. Zu der Eisenlösung wurde ein wenig Thoriumnitrat zugegeben und das Thorium mit Oxalsäure gefällt. Dabei fällt das mit Thorium chemisch identische UX quantitativ mit aus. Das Oxalat wurde mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht und das Thorium-Uran X-Nitrat mit Wasser aufgenommen. Diese Lösung werden wir Thoriumlösung nennen.

Die Isolierung des UX_2 war durch den Umstand, daß seine Eigenschaften sich sehr weitgehend voraussehen ließen, wesentlich erleichtert. Für die ersten Versuche benutzten wir elektrochemische Methoden, und zwar die Abscheidung auf Metallen.

Das UX_2 sollte aus UX_1 durch eine β-Strahlenumwandlung entstehen. Nun hat der eine von uns[4]) kurz vorher den Satz aufgestellt, daß nach jeder β-Strahlenumwandlung das entstehende Produkt edler ist als seine Muttersubstanz; es war deshalb zu hoffen, daß das UX_2 sich elektrochemisch leichter abscheiden lassen würde als UX_1. Nach mehreren Versuchen in dieser Richtung, die keine eindeutigen Resultate ergaben, führte folgender Versuch zu dem erwünschten Ziel.

Als abscheidende Metalloberfläche diente die Innenseite einer flachen Bleischale von 4 cm Durchmesser und 4 mm Höhe, die unmittelbar vor dem Versuch blank gemacht wurde. Die Schale wurde über freier Flamme auf ca. 100° erhitzt, wobei man darauf achtete, daß die Innenfläche sich nicht oxydiert. Es wurde dann eine schwach saure eisenhaltige UX-Lösung in die Schale gegossen und eine Minute lang mit einem Glasstab stark gerührt. Die Lösung wurde dann rasch entfernt, die Schale mit Alkohol und Äther ausgespült und getrocknet und unter die Öffnung eines weiter noch zu beschreibenden β-Strahlenelektroskops gesetzt.

Auf diese Weise bekommt man Abfallkurven von der Form a der in Fig. 1 angegebenen.

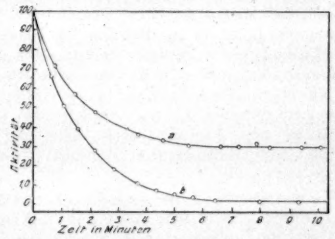


Fig. 1.

Nach einem sehr schnellen Abfall scheint die Aktivität konstant zu bleiben. Die Ausdehnung der Messungen auf längere Zeiten zeigt indessen, daß diese Restaktivität mit der Periode von UX abfällt. Der steile Anfangsabfall bewies die Existenz des gesuchten kurzlebigen Elementes, welches somit aus dem Gleichgewichtsgemisch im Überschuß abgeschieden wurde.

3. Radioaktive Eigenschaften des UX_2.

Im Laufe der folgenden Untersuchung hatten wir Gelegenheit, eine große Zahl von derartigen Abfallskurven aufzunehmen, wobei je nach der angewandten Trennungsmethode das Verhältnis des UX_2 zu UX in weiten Grenzen variierte. So zeigt die Kurve a (Fig. 1), daß hier zu Beginn der Messung die Aktivität zu 69 Proz., hingegen bei Kurve b zu 98 Proz. vom UX_2 herrührt. Um aus derartigen Kurven die Halbwertszeit des UX_2 abzuleiten, muß man die dem UX zukommende Restaktivität von den für die verschiedenen Zeiten beobachteten Aktivitäten abziehen. Man bekommt dann auf Lo-

1) Der Firma C. A. F. Kahlbaum, die uns mehrere Kilogramme von Uranylnitrat für längere Zeit freundlichst überlassen hat, sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

2) Näheres darüber und über andere chemische Operationen wird in der Dissertation des einen von uns angegeben.

3) Proc. Roy. Soc. **66**, 409, 1900.

4) K. Fajans, diese Zeitschr. **14**, 131, 1913.

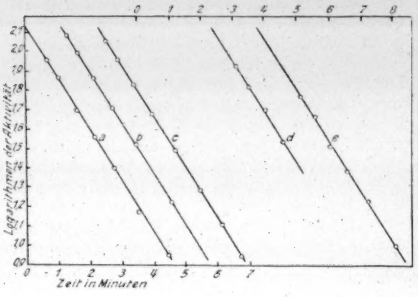


Fig. 2.

garithmenpapier immer gerade Linien, wie sie die Fig. 2 zeigt. Es muß noch hinzugefügt werden, daß wegen der Kurzlebigkeit des untersuchten Produkts die mittlere Zeit der Messung in bekannter Weise korrigiert wurde. Aus den erhaltenen logarithmischen Kurven ergibt sich die Halbwertszeit des UX_2, die in den verschiedenen Versuchen zwischen 67 und 70 Sekunden lag, im Mittel zu $1{,}15 \pm 0{,}01$ min. Die radioaktive Zerfallskonstante beträgt somit $0{,}0100\ \text{sec}^{-1}$.

Es war nun die Frage nach der Verteilung der komplexen β-Strahlen des UX auf seine zwei Bestandteile näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die Absorptionsfähigkeit der Strahlen des UX_2 mit der der Strahlen des UX im Gleichgewicht unter möglichst gleichen Bedingungen verglichen.

Zu allen Messungen diente ein kubisches Elektroskop von 15 cm Kantenlänge vom Typus der β-Strahlenelektroskope[1]). Im Boden befand sich ein kreisförmiger Ausschnitt von 7 cm im Durchmesser, der mit einer 0,0025 mm dicken Aluminiumfolie zugeklebt war. Die aktive Substanz wurde auf einem Schlitten sehr rasch unter den Ausschnitt des Elektroskops gebracht. Die Absorptionsschirme konnten zwischen das Präparat und den Ausschnitt des Elektroskops auf einem durch einen Hebel beweglichen kreisförmigen Rahmen von 9 cm Durchmesser mit sehr kleinem Zeitverlust eingeschoben werden. Für die Strahlen des UX_2 konnte wegen seiner Kurzlebigkeit in einem Versuch nur ein Punkt der Absorptionskurve erhalten werden, indem abwechselnd die Aktivität mit und ohne Schirm gemessen wurde.

Um eine genügende Genauigkeit zu erreichen, erwies sich als notwendig, das UX_2 möglichst frei von UX darzustellen, da sonst nach kurzer Zeit wegen des schnellen Abfalles des UX_2 seine Aktivität als kleine Differenz zweier Zahlen erscheint, und so ihr Wert durch Messungsfehler stark beeinflußt wird.

Durch die zuerst benutzte Methode der Abscheidung des UX_2 auf Metallen gelangten wir nicht zu genügend reinen Produkten. Das reinste so erhaltene Präparat enthielt 85 Proz. UX_2 und 15 Proz. UX, berechnet für den Augenblick, wo die Flüssigkeit aus der Metallschale ausgegossen wurde. Da die erste Messung kaum schneller als nach $^3/_4$ Minuten ausgeführt werden kann, und zur Erreichung einer genügenden Zahl von Punkten auf beiden Abfallskurven (mit und ohne Schirm) mindestens 5 Minuten nötig sind, beträgt die Aktivität des UX_2 am Schlusse der Messung weniger als $^1/_4$ der des UX. Dagegen erwies sich folgende Methode als sehr zuverlässig, um beliebig reines UX_2 zu gewinnen. Sie stützte sich auf die bekannten chemischen Eigenschaften des UX_1, das mit Thorium chemisch identisch ist, und auf die vorauszusehenden Eigenschaften des UX_2, das als nächstes Analogon Tantal hat. Um das UX_2 frei von UX_1 aus einer Lösung mit Tantal zu fällen, muß eine Tantalreaktion angewandt werden, die das Thorium nicht gibt. Eine solche liegt z. B. vor in der Fällung des Tantals als Tantalsäure (Ta_2O_5) aus einer Kaliumhexatantalatlösung durch Säure. Es wurde so verfahren, daß zu der alkalischen Lösung des Kaliumhexatantalats die saure Lösung des UX gegeben wurde. Das UX_2 fällt dann mit der Tantalsäure fast quantitativ aus. Wurde zu dieser Fällung eine Eisenlösung des UX benutzt, so fand sich im Niederschlag auch ein Teil (bis 10 Proz.) des UX_1 vor, das offenbar durch Absorption mitgerissen wurde. Wurde indessen eine Thoriumlösung des UX genommen und der Niederschlag gut ausgewaschen, so verhinderte das Thorium, welches unter diesen Bedingungen nicht ausfällt, die Fällung des mit ihm chemisch identischen UX_1, und man bekam UX_2, das nicht mehr als 0,2 Proz. (bezogen auf die Fällungszeit) UX enthielt. Da aber die Strahlen des UX_2 mit denen des UX unter möglichst identischen Bedingungen verglichen werden sollten, wurde für die Absorptionsmessungen der Tantalsäureniederschlag nach dem Filtrieren nicht nachgewaschen, wodurch eine kleine Restaktivität (1—3 Proz. der Anfangsaktivität) zurückblieb. Der Niederschlag wurde vor der Messung von dem Filter entfernt und auf einen stark erhitzten, porösen Tonteller zum Trocknen aufgestrichen, von diesem abgekratzt und in einem flachen Quarzschälchen gemessen. Alle diese

1) Rutherford, l. c., S. 92.

Operationen vom Moment der Fällung bis zur ersten Messung verbrauchten ca. $2^1/_2$ Minuten.

Mit so gewonnenen Präparaten wurden die Absorptionsversuche an den harten β-Strahlen ausgeführt. Kurve *a* (Fig. 4) zeigt die Absorption der β-Strahlen des UX durch Aluminium unter den von uns benutzten Bedingungen. Das UX war ein mit Eisenhydroxyd abgeschiedenes Produkt. Man sieht, daß 0,1 mm Aluminium die weichen β-Strahlen vollkommen absorbieren und nur noch die nach einem logarithmischen Gesetz absorbierbaren harten Strahlen durchlassen, für deren Absorptionskoeffizient hier der Wert 16 cm^{-1} resultiert. Um nur die harten β-Strahlen zu messen, wurden deshalb beim UX_2 die Aktivitäten bei dickeren Filtern mit der Aktivität bei Anwendung eines Aluminiumschirms von 0,25 mm verglichen. Fig. 3 zeigt einen solchen Versuch. Die obere Kurve ist

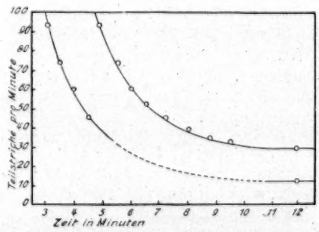


Fig. 3.

durch 0,25 mm, die untere für dasselbe Präparat durch 0,75 mm Aluminium gemessen. Als Nullpunkt der Zeitrechnung ist die Fällungszeit der Tantalsäure gewählt. Die Kurven zeigen nach dem steilen Abfall des UX_2 eine von UX herrührende Restaktivität. Das Verhältnis derselben für die zwei Filterdicken ergibt, daß von den durch 0,25 mm durchgegangenen Strahlen des UX weitere 0,5 mm 42,5 Proz. durchlassen.

Der nach Abzug der Restaktivitäten erhaltene Abfall des UX_2 ist für die beiden Filterdicken durch die Geraden *e* und *d* der Fig. 2 gegeben. Das Verhältnis für gleiche Zeiten ergibt hier 42 Proz., was innerhalb der Versuchsfehler mit dem obigen Resultat für UX übereinstimmt. In gleicher Weise wurden Versuche mit anderen Schirmen ausgeführt, und die nachfolgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

Alle Zahlen sind Mittelwerte von mindestens zwei Versuchen, die innerhalb von 2—3 Proz. übereinstimmen. Die folgende Tabelle beweist, daß die harten β-Strahlen des UX_2 identisch sind mit den harten β-Strahlen des UX.

Absorption der harten β-Strahlen durch Aluminium.

Filterdicke	UX	UX_2
0,25 mm	100	100
0,50	66,9	66,0
0,75	43,5	43,0
1,00	30,4	28,8
1,25	20,2	19,5

Für die Untersuchung der Frage, ob das UX_2 auch weiche β-Strahlen emittiert, waren die mit Tantalsäure gefällten Präparate weniger geeignet, weil durch den Niederschlag selbst ein großer Teil dieser leicht absorbierbaren Strahlung weggenommen wird. Es wurde deshalb ein auf Blei in unendlich dünner Schicht abgeschiedenes $UX_2 + UX$-Gemisch benutzt, und in möglichst kleiner Entfernung vom Ausschnitt des Elektroskops die Aktivität ohne Schirm und mit 0,25 mm Aluminium sowohl für die Restaktivität wie für das UX_2 in der oben angegebenen Weise verglichen. Es ergab sich, daß unter diesen Bedingungen durch 0,25 mm *Al* von den Strahlen des UX_2 66 Proz. durchgehen, während von den Strahlen des UX nur 44 Proz. durchgelassen werden. Es ist hier also ein sehr starker Unterschied zwischen UX_2 und UX zu verzeichnen. Rechnet man mit Hilfe des Wertes 0,66 alle Resultate für UX_2 auf die Schichtdicke 0 als 100 um, so bekommt man auf Logarithmenpapier die Gerade *b* der Fig. 4. Sie zeigt, daß UX_2 keine weichen β-

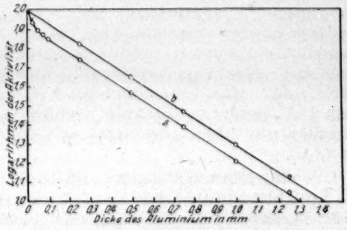


Fig. 4.

Strahlen emittiert; denn die Absorption folgt von der Dicke 0 an dem einfachen logarithmischen Gesetz. Das UX_2 emittiert also nur die harten β-Strahlen des UX; die weichen Strahlen des UX müssen deshalb dem UX_1 zugeschrieben werden.

Es war noch die Frage zu beantworten, ob die ganze harte β-Strahlung des UX dem UX_2 zukommt, oder ob nicht auch ein Teil derselben von UX_1 stammt. Um dies zu entscheiden, mußte man UX_1 vollkommen frei von UX_2

darstellen und eine Anstiegskurve der harten β-Strahlen aufnehmen. Dies wurde in folgender Weise ausgeführt: aus einer sauren Thorlösung des UX wurde das Thorium mit Flußsäure gefällt, der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit Wasser ausgewaschen und das Filter feucht in einem Schälchen, das mit 0,25 mm Aluminium bedeckt wurde, gemessen. Die

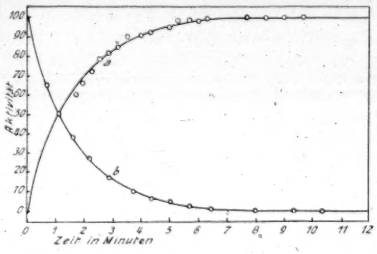


Fig. 5.

Punkte bei der Kurve a (Fig. 5) geben die Messungen wieder. Der Nullpunkt der Zeitrechnung bezieht sich auf den Augenblick der Fällung. Die Kurve selbst ist unter der Voraussetzung berechnet, daß das UX_1 keine harten β-Strahlen emittiert, und daß es zur Zeit der Fällung ganz frei von UX_2 war. Sie stellt eine theoretische Anstiegskurve mit der Halbwertszeit von 69 Sekunden dar. Zum Vergleich ist eine beliebige experimentelle Abfallskurve (b) des reinen UX_2 gezeichnet. Wie ersichtlich, entsprechen die experimentellen Punkte der theoretischen Kurve a, so daß man annehmen darf, daß obige Voraussetzungen in der Tat erfüllt sind. Man kann also schließen, daß, wenn UX_1 harte β-Strahlen emittiert, ihre Intensisät nur klein sein kann im Vergleich mit UX_2.

Das obige Resultat beweist auch, daß das UX_1 praktisch frei von UX_2 mit Thoriumfluorid gefällt wird. Es wurde nun der Abfall des UX_2 in Filtrat gemessen, und es zeigte sich, daß die Restaktivität nur $^1/_{300}$ der Anfangsaktivität (extrapoliert auf den Augenblick der Fällung) betrug, woraus folgt, daß auch das UX_2 praktisch rein vorlag. Diese Methode erlaubt also eine quantitative Trennung der zwei Bestandteile des UX.

Es war beabsichtigt, einen entsprechenden Versuch ohne Absorptionsschirm auszuführen, um auch direkt zu beweisen, daß dem UX_1 die weichen β-Strahlen des UX zukommen. Es ist uns dies aber bis jetzt nicht gelungen; einerseits absorbiert das feuchte Thoriumfluorid einen beträchtlichen Teil der weichen β-Strahlen, wodurch ihre Wirkung in unserem großen Elektroskop gegenüber der der harten Strahlen sehr klein wird, andererseits zeigt das Elektroskopblatt bei Messung solcher feuchten Präparate ohne schützende Schirme, wohl wegen unausgeglichener Temperaturdifferenzen, zu Beginn des Versuchs Schwankungen, die eine genaue Messung unmöglich machen.

Für die experimentelle Entscheidung der Frage, welchem Bestandteil des UX seine γ-Strahlen[1]) zukommen, waren unsere Präparate zu schwach. Man kann aber kaum zweifeln, daß die harten γ-Strahlen des UX dem UX_2 gehören. Wir hoffen, noch Gelegenheit zu finden, zu den letzten zwei Fragen zurückzukehren.

4. Elektrochemische und chemische Eigenschaften des UX_2.

Es wurde schon früher erwähnt, daß das UX_2 aus dem Gleichgewichtsgemisch aus einer sauren Lösung auf Blei im Überschuß abgeschieden wird. Man kann daraus mit einem gewissen Recht schließen, daß es elektrochemisch edler ist als UX_1. Eindeutig ist ein solcher Schluß allerdings nicht, weil die Konzentrationsverhältnisse der beiden Produkte wegen des großen Unterschieds ihrer Lebensdauer sehr verschieden sind und der Einfluß dieses Faktors auf die Abscheidungsfähigkeit der Radioelemente noch nicht genügend studiert ist. Einige andere Beobachtungen sprechen indessen auch dafür. So ist das UX_1 leichter in Säuren löslich als UX_2, was z. B. aus folgendem Versuch hervorgeht: aus einer beinahe neutralen, eisenhaltigen UX-Lösung schieden sich auf Blei UX_1 und UX_2 im Gleichgewichtsverhältnis ab — die Aktivität blieb konstant. Wurde jedoch zu derselben Lösung ein Tropfen konzentrierter Salpetersäure zugegeben, so schied sich jetzt ein Gemisch ab, dessen Aktivität rasch auf 15 Proz. des Anfangswertes abfiel.

Wie v. Hevesy[2]) für die B- und C-Glieder der drei Reihen zeigte, hängt das Verhältnis, in dem sich zwei verschieden edle Radioelemente abscheiden, von dem Abscheidungspotential ab, und zwar verschiebt sich für edlere Potentiale das Verhältnis zugunsten der edleren C-Glieder. Wir haben nun in einem Versuch ein eisenhaltiges UX-Präparat in $^1/_{10}$ normal $AgNO_3$ (schwach sauer, um das Eisen vor dem Ausfällen zu schützen) gelöst und in die Lösung ein Silberblech getaucht. In einem zweiten Versuch wurde ein gleiches Präparat in $^1/_{10}$ normal

1) Vgl. F. Soddy und A. Russell, Phil. Mag. **18**, 629, 1909.
2) Diese Zeitschr. **13**, 715, 1912.

$ZnSO_4$ (gleich sauer wie vorher) gelöst und Zinkblech in die Lösung gegeben. Während sich auf dem Zn ein Gleichgewichtsgemisch von UX_1 und UX_2 ausschied, bekamen wir auf dem Silberblech ein Gemisch von 75 Proz. UX_2 und 25 Proz. UX. Aus derselben Zinklösung wurde auf Blei ein Gemisch mit 40 Proz. überschüssigem UX_2 abgeschieden. Wie ersichtlich, scheidet sich in unserem Falle bei edleren Potentialen das UX_2 leichter ab als das UX_1. Alle oben erwähnten Tatsachen zeigen, daß in Übereinstimmung mit dem Satze, daß die β-Strahlenumwandlungen zu elektrochemisch edleren Produkten führen, UX_2 edler als UX_1 ist.

Es bleibt noch die Frage nach dem chemischen Verhalten des UX_2 und seiner Stellung im periodischen System zu beantworten. Die genauere, noch nicht ganz abgeschlossene Untersuchung dieser Frage soll an anderer Stelle mitgeteilt werden. Es sei hier nur folgendes darüber erwähnt.

Das UX_2 entsteht, wie aus der obigen Untersuchung eindeutig hervorgeht, durch eine β-Strahlenumwandlung aus dem UX_1, das in die vierte Gruppe der letzten Horizontalreihe des periodischen Systems gehört. Es war deshalb vorauszusehen, daß UX_2 in die fünfte Gruppe derselben Horizontalreihe gehört. Der entsprechende Platz ist durch kein bekanntes Element besetzt, und man muß deshalb schließen, daß das nächste Analogon des UX_2 im Tantal zu suchen ist.

Bei der Ausarbeitung geeigneter Methoden zur Trennung des UX_2 vom UX_1 haben wir uns auf diese Voraussage der Theorie gestützt, und sie führte ja auch zum Ziele. Sowohl das Ausfallen des UX_2 mit Tantalsäure, wie das Verbleiben in Lösung bei der Fällung mit Flußsäure, ist auf Grund der Annahme, daß UX_2 dem Tantal analog ist, leicht erklärlich. Fällt man aber aus einer Eisenlösung des UX das Eisen mit Ammoniak, so fallen sowohl das UX_1 wie das UX_2 quantitativ mit aus. Auch dies ist nicht schwer zu verstehen, denn unter diesen Umständen würden sowohl das Thorium wie das Tantal auch ausfallen. Die Tatsache, daß UX_2 edler als UX_1 ist, entspricht auch der Annahme, daß UX_2 in die fünfte Gruppe gehört.

Wenn auch diese vorläufigen Resultate noch nicht als eindeutiger Beweis angesehen werden können, daß das Tantal das nächste Analogon des UX_2 ist, so stehen sie jedenfalls mit dieser Annahme in voller Übereinstimmung.

5. Schlußfolgerungen.

Die Isolierung des UX_2 und die Bestimmung seiner Eigenschaften bilden eine neue Bestätigung der allgemeinen Gültigkeit der Gesetze der Gruppenübergänge im periodischen System bei radioaktiven Umwandlungen und gleichzeitig auch eine wichtige Stütze für das in der Einleitung erwähnte Zerfallsschema des Anfanges der Uran-Radium-Reihe

$$UI \xrightarrow[6]{\alpha} UX_1 \xrightarrow[4]{\beta} UX_2 \xrightarrow[5]{\beta} UII \xrightarrow[6]{\alpha} Io \xrightarrow[4]{\alpha} Ra, \quad (1)$$

das jetzt mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit als das richtige angesehen werden kann. Aus diesem Schema ergeben sich nun einige Konsequenzen, die hier noch kurz diskutiert werden müssen.

F. Soddy[1]) hat die Frage nach der Lebensdauer des Ioniums durch zwei Methoden in Angriff genommen: einerseits wurde untersucht, ob man, ausgehend von möglichst weitgehend vom Ionium befreitem Uran, eine Radiumnachbildung beobachten kann. Aus den nicht sicher positiven Resultaten erhielt Soddy für die Halbwertszeit des Ioniums, unter der Voraussetzung der Richtigkeit des damals geltenden Schemas,

$$U \xrightarrow{\alpha} UX \xrightarrow{\beta} Io \xrightarrow{\alpha} Ra \quad (2)$$

als untere Grenze den Wert von 10^5 Jahren. An diesem Schluß wird durch das obige Schema nichts geändert, denn die wirkliche Muttersubstanz des Ioniums — das UII — war ja wegen ihrer Untrennbarkeit von Uran (UI) in diesem Versuch in Gleichgewichtsmenge vorhanden.

Die andere Methode bestand in der Untersuchung, ob aus einer bekannten großen Menge von UX nach ihrem Zerfall eine meßbare α-Strahlenaktivität zurückbleibt; aus dem negativen Resultat des Versuchs ergaben sich auf Grund des Schemas (2) als untere Grenze der Halbwertszeit des Ioniums 30 000 Jahre. Da aber aus UX nicht das Ionium, sondern UII entsteht, so führt dieser Weg zur Ermittlung der unteren Grenze der Lebensdauer des letzteren Produkts. Der obige Wert widerspricht nicht der von Geiger und Nuttall aus ihrer Beziehung zu 2×10^6 Jahren berechneten Halbwertszeit des UII.

Mit dem obigen Schema hängt auch die Frage nach der Muttersubstanz des Aktiniums zusammen. Es sind darüber neuerdings zwei Ansichten geäußert worden.

Der eine von uns[2]) hat die Hypothese ausgesprochen, daß das Radium die direkte Muttersubstanz des Aktiniums sei. Diese Annahme stützt sich nicht nur auf die Tatsache, daß sonst keins von den bekannten Elementen der

1) Nature **89**, 203, 1912.
2) K. Fajans, diese Zeitschr., l. c.; Le Radium **10**, 171, 1913.

Uranreihe dafür in Betracht kommt, sondern auch darauf, daß das Radium β-Strahlen emittiert, die auf eine β-Strahlenumwandlung hinzudeuten scheinen. Durch eine solche müßte aber das zweiwertige Radium in ein Element der dritten Gruppe, wie es das Aktinium ist, umgewandelt werden. Außerdem ergibt diese Annahme für die Atomgewichte des Aktiniums und seiner Umwandlungsprodukte Werte, welche den von dem einen von uns gefundenen Beziehungen zwischen der Lebensdauer und den Atomgewichten von Elementen einer Plejade gut entsprechen.

Eine andere Ansicht hat Soddy[1]) geäußert. Er nahm an, daß das damals noch hypothetische Produkt zwischen UX und UII, das in die fünfte Gruppe gehören mußte (Soddy nennt es Ekatantal), durch eine α-Strahlenumwandlung in das dreiwertige Aktinium umgewandelt wird. Um dabei der Tatsache Rechnung zu tragen, daß nach dem Zerfall der großen UX-Menge in seinen oben erwähnten Versuchen eine Aktiniumbildung zunächst nicht festzustellen war, fügte er die Hypothese hinzu, dieses Ekatantal stelle ein langlebiges Produkt vor. Als Stütze für diese Ansicht wird von Soddy angeführt, daß das nach dem Zerfall seiner großen UX-Menge zurückgebliebene Präparat einen langsamen, sehr schwachen Anstieg an Aktivität des aktiven Niederschlags des Aktiniums zeigt, der innerhalb von $1^1/_2$ Jahren 0,5 Skalenteile pro Minute erreichte.

Nun stellt das inzwischen gefundene Produkt zwischen UX_1 und UII — das UX_2 — einen kurzlebigen β-Strahler vor. Dadurch wird die Annahme, daß es die Muttersubstanz des Aktiniums bildet, unhaltbar. Eine tatsächliche Entstehung des Aktiniums aus UX ließe sich nur dann erklären, wenn die Verzweigung der Uranreihe beim UX_1 einträte, und dessen zweite Umwandlung zu der von Soddy angenommenen langlebigen Muttersubstanz des Aktiniums führte[2]). Der Soddysche Versuch scheint uns aber zu wenig überzeugend zu sein, um diese Annahme, die für das Atomgewicht des Aktiniums einen Wert (230) ergibt, der im Widerspruch mit den erwähnten Beziehungen zwischen Lebensdauer und Atomgewichten steht, wahrscheinlich zu machen.

1) Chem. News **107**, 97, 1913.

2) Nachträgliche Anmerkung. In einer soeben erschienenen Arbeit (diese Zeitschr. **14**, 752, 1913) halten Hahn und Meitner diese Möglichkeit, daß die Verzweigung der Uranreihe beim UX_1 stattfindet, für wahrscheinlicher als die von mir geäußerte Vermutung, daß das Radium die Muttersubstanz des Aktiniums sei. Da ich hoffe, durch eine schon in Angriff genommene Untersuchung zur Prüfung letzterer Vermutung, die Frage sehr bald experimentell beantworten zu können, soll hier eine nähere Diskussion unterlassen werden. K. F.

Zusammenfassung.

1. Das Uran X besteht aus zwei sukzessiven Elementen: aus UX_1, dem die Halbwertszeit des UX (24,6 Tage) zukommt, und einem neuen kurzlebigen Element, dem UX_2.

2. Die Halbwertszeit des UX_2 beträgt 1,15 Minuten, seine radioaktive Zerfallskonstante 0,0100 sec^{-1}.

3. Das UX_2 emittiert nur harte β-Strahlen, die mit den harten β-Strahlen des UX (Absorptionskoeffizient im Aluminium 15 cm^{-1}) identisch sind. Die weichen β-Strahlen des UX (500 cm^{-1}) müssen dem UX_1 zukommen. Beim UX_1 ließen sich harte β-Strahlen nicht nachweisen. Diese Tatsachen bilden eine neue Bestätigung der Regel, daß sehr harte β-Strahlen von kurzlebigen, sehr weiche von langlebigen Elementen emittiert werden.

4. Das UX_2 ist elektrochemisch edler als UX_1.

5. Die chemischen Eigenschaften des UX_2 stehen in voller Übereinstimmung mit der Annahme, daß es in die fünfte Gruppe der letzten Horizontalreihe des periodischen Systems gehört und das Tantal zum nächsten Analogon hat.

6. Aus obigen Tatsachen und den Gesetzen, daß bei jeder α-Strahlenumwandlung eine Verschiebung in die zweitnächste niedrigere, bei jeder β-Strahlenumwandlung in die nächste höhere Gruppe des periodischen Systems stattfindet, ergibt sich die Richtigkeit des folgenden Umwandlungsschemas des Anfanges der Uranreihe:

$$\underset{6}{UI} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{UX_1} \xrightarrow{\beta} \underset{5}{UX_2} \xrightarrow{\beta} \underset{6}{UII} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{Io} \xrightarrow{\alpha} \underset{2}{Ra}.$$

Karlsruhe i. B., Phys.-chem. Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 9. August 1913.)

Untersuchungen über Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes.

Von A. v. Malinowski.

Im Mai des vorigen Jahres erschien eine höchst interessante Abhandlung von Herrn Wood[1]) über eine von ihm entdeckte besondere Art der Fluoreszenz des Quecksilberdampfs, welche er „Resonanzstrahlung“ nannte. Es hat sich nämlich ergeben, daß ein evakuiertes Quarzgefäß, das ein Tröpfchen Quecksilber enthält und mit einer Quecksilberbogenlampe beleuchtet wird, nach allen Seiten monochromatisches Licht von einer einzigen Wellenlänge λ 2536,7 Å emittiert. Untersucht mit Hilfe des Spektrographen, zeigte sich

1) Wood, diese Zeitschr. **13**, 353, 1912.

diese Linie sehr scharf und einfach. Ferner zeigte sich, daß zur Erregung dieser Strahlung von sämtlichen Linien des Bogenspektrums wieder die Linie λ 2536,7 Å allein wirksam ist, und zwar nur dann, wenn sie nicht umgekehrt erscheint.

Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, die Änderung der Absorption der Resonanzstrahlung im Quecksilberdampf unter Einwirkung des Magnetfeldes zu verfolgen.

Diese Methode, welche zuerst König für den Fall des Natriumlichts angewandt hatte, ermöglicht einige Schlüsse über die Gestalt und Breite der Linie zu ziehen und gestattet angenäherte Schätzung der Dämpfung, welche in Schwingung versetzte Molekularresonatoren besitzen[1]).

Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle diente mir eine schmale „Resonanzlampe"[2]), welche aus zwei senkrecht gegeneinander, auf einen Messingkasten aufgekitteten Platten aus kristallinischem Quarz bestand. Die Platten waren 1×2,5 cm und 2,5×2,5 cm groß. Im Gefäß befand sich ein Tropfen Quecksilber und ein Ansatzrohr führte zur Luftpumpe. Die Lampe wurde zwischen die Pole eines großen Rhumkorff-Elektromagneten gesetzt, so daß die breitere Seite der Bohrung einem der Pole zugewandt war. Die Polschuhe waren zugespitzt und der eine von ihnen besaß eine Öffnung von 0,6 cm Durchmesser. Das Magnetfeld, welches mit einer Probespule geprüft war, ergab sich bis auf 2 bis 3 Proz. als homogen an der Stelle, wo sich die Lampe befand.

Zur Erregung der Resonanzstrahlung diente eine Quecksilber-Amalgamlampe aus Quarz von Heraeus. Das Licht dieser Lampe fiel durch das schmale Fenster der Resonanzlampe senkrecht zur Achse des Elektromagneten ein, und wurde mit einem Quarz-Fluoritachromat in der Nähe des breiteren Fensters konzentriert. Die aus der Resonanzlampe austretende Strahlung wurde weiter parallel gemacht mit Hilfe einer Flußspatlinse, welche im Innern der erweiterten Bohrung des Elektromagneten eingesetzt war.

Nach dem Austreten aus der Bohrung traf das Licht ein Absorptionsgefäß, welches wieder Quecksilberdampf bei Zimmertemperatur enthielt. Dies Gefäß bestand aus einem Stück an den Enden plangeschliffenen und mit Quarzplatten verschlossenen Messingrohr. Ein Ansatzrohr führte unter Zwischenschaltung eines Schliffs zur Luftpumpe. Während der Versuche war in der Resonanzlampe und im Absorptionsgefäß der Luftdruck sehr gering (ca. 0,003 mm). Das Absorptionsgefäß befand sich zwischen zwei Blenden und konnte aus dieser Stelle durch Drehen des Schliffs entfernt werden. Die Länge des Gefäßes ohne Quarzplatten war 1,8 cm, seine Entfernung vom Rande des Elektromagneten betrug 9 cm. An dieser Stelle war keine magnetische Wirkung mehr zu befürchten, weil schon in der Entfernung 2 cm vom Rande das Feld nur 1 Proz. der Intensität, welche zwischen den Polen vorhanden war, betrug.

Die Intensität der Strahlung nach dem Austritt aus dem Absorptionsgefäß wurde gemessen mit einer photoelektrischen Zelle, welche sich hinter der zweiten Blende befand.

Änderung der Lichtintensität der Resonanzlampe im Magnetfelde.

Um diese Änderung zu ermitteln, wurde folgender Versuch ausgeführt. Es wurde das Absorptionsgefäß entfernt und die Ausschläge des Elektrometers gemessen, indem die Resonanzlampe verschieden starken Feldern ausgesetzt war. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Magnetfeld in Gauß	Elektrometerausschlag	Magnetfeld in Gauß	Elektrometerausschlag
0	39,0	4200	104
473	94,5	4500	87,5
1020	137	4800	71,2
1300	127	5050	61,2
1550	127	5630	73,5
2100	96,5	6170	90,2
2600	86,5	6720	89,0
3050	105	7180	72,2
3460	114	7680	58,7
3850	113		

Wenn wir als Ordinaten die Elektrometerausschläge und als Abszissen die Feldstärken auftragen, so bekommen wir die Kurve I (Figur).

Änderung der Absorption der Resonanzstrahlung im Magnetfelde.

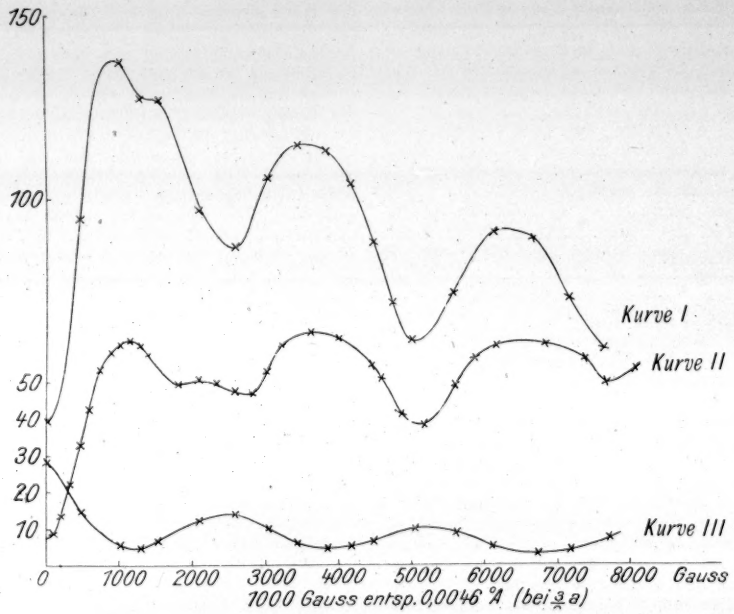
Wegen der Änderung der Lichtstärke der Resonanzlampe selbst im Magnetfelde wurden verglichen miteinander je zwei Ausschläge des Elektrometers in demselben Felde: einer mit Absorptionsgefäß und der zweite ohne dasselbe. Bei einer Reihe von Beobachtungen wurden folgende Zahlen gefunden für das Verhältnis I, des durchgegangenen Lichts, zu I_0, der ganzen Intensität ohne Absorptionsgefäß.

(Siehe nächste Tabelle.)

Wenn wir wieder als Ordinaten das Verhältnis $\frac{I}{I_0} \times 100$ und als Abszissen die Feldstärken auftragen, so bekommen wir die Kurve II.

1) Mandelstam, diese Zeitschr. **11**, 752, 1910; G. v. Ubisch, diese Zeitschr. **11**, 753, 1910.

2) Wood, l. c.



$\frac{I}{I_0} \times 100$	Magnetfeld in Gauß	$\frac{I}{I_0} \times 100$	Magnetfeld in Gauß
7,4	0	46,0	2850
8,6	114	52,9	3050
12,8	214	59,6	3250
21,1	341	63,6	3650
32,0	473	61,7	4050
42,1	600	54,5	4500
52,7	751	50,8	4650
56,8	900	40,8	4900
59,5	1020	37,3	5200
60,8	1150	49,3	5630
60,0	1300	56,7	5900
56,7	1400	59,5	6300
49,0	1850	60,9	6900
50,4	2100	56,5	7430
49,5	2350	49,5	7680
47,6	2620	53,3	8080

Deutung der beiden Kurven.

Die Ähnlichkeit der Kurven I und II läßt sich leicht erklären, wenn wir annehmen, daß in der Quecksilberlampe vor der leuchtenden Linie λ 2536,7 Å eine absorbierende Schicht des Quecksilberdampfs vorhanden ist. Diese Schicht spielt genau dieselbe Rolle wie das Absorptionsgefäß im zweiten Falle. Die Stärke der Resonanzstrahlung gibt das Maß für die Intensität des durch die Schicht hindurchgegangenen Lichts von der Wellenlänge in der Nähe λ 2536,7 Å, unter der Annahme, daß die Linie λ 2536,7 Å mit genau derselben Wellenlänge, mit welcher sie erregt wird, resoniert. Weiter zeigt die Form der Kurven, daß wir entweder bei der Absorption oder bei der Resonanzstrahlung selbst mit mehreren Linien zu tun haben. Das Gebiet, auf welches sich die beiden Kurven beziehen, beträgt ca. 0,04 Å (wenn wir für die Linie λ 2536,7 Å die magnetische Aufspaltung $\frac{3}{2}a$ annehmen[1])), so daß spektroskopisch die Linien nicht mehr trennbar sind. Wegen der ausgezeichneten Schärfe der Resonanzlinie bei Aufnahmen mit dem Spektrographen könnte man vermuten, daß sie einfach wäre. In diesem Falle müßten wir annehmen, daß der Quecksilberdampf eine sehr scharfe Absorptionslinie von genau derselben Wellenlänge wie die Resonanzlinie besitzt, und außerdem in der Nähe noch einige scharfe Absorptionslinien. Anderseits aber würde die Zugehörigkeit der Linie λ 2536,7 Å zur Kombinationsserie dafür sprechen, daß sie selbst, wie die nach dem Serienschema

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **35**, 860, 1911.

zu ihr gehörige Linie 4078[1]) komplizierterer Struktur sein könnte. Um diese Frage zu entscheiden, wurde folgender Versuch ausgeführt:

Statt des Absorptionsgefäßes wurde an seine Stelle eine zweite Resonanzlampe (Quarzplatten 2,5×2,5 cm) gesetzt, und mit der photoelektrischen Zelle die Stärke der sekundären Resonanz, unter rechtem Winkel ausgestrahlt, gemessen, indem auf die erste Resonanzlampe wieder verschieden starke Felder wirkten. Die folgende Tabelle gibt direkt die beobachteten Ausschläge i des Elektrometers und das Verhältnis $\frac{i_0}{i} \times 100$, wobei i_0 die Größe, welche der Lichtintensität der ersten Resonanzlampe bei den verschiedenen Feldern proportional ist, bedeutet, und gleich ist den entsprechenden Werten der Ordinate der Kurve I.

i	$\frac{i}{i_0} \times 100$	Magnetfeld in Gauß
10,9	28,0	0
13,3	14,1	473
7,1	5,2	1020
6,0	4,7	1300
7,7	6,1	1550
11,6	12,0	2100
11,7	13,5	2600
10,4	9,9	3050
6,2	5,4	3460
4,9	4,3	3850
5,6	5,4	4200
5,8	6,6	4500
6,0	9,8	5050
6,2	8,4	5630
4,3	4,8	6170
2,5	2,8	6720
2,7	3,7	7180
4,4	7,5	7680

Als Ordinaten aufgetragen geben die Werte $\frac{i}{i_0} \times 100$ die Kurve III, aus welcher ersichtlich ist, daß die sekundäre Resonanz sich wieder auf dieselbe Weise wie die Absorption des Quecksilberdampfs ändert. Daraus folgt, daß die Absorptionslinien das absorbierte Licht wieder seitlich ausstrahlen, und somit zu dem Komplex der resonierenden Linien gehören, welche die Linie λ 2536,7 Å bilden. Bemerkenswert ist besonders der steile Abfall der Absorption (nach der Kurve II), welche das erste Minimum in der Entfernung von ca. 0,005 Å erreicht. Wenn wir daraus den Dämpfungskoeffizienten g der Lorentzschen Gleichungen[2]) bestimmen, so ergibt eine erste Überschlagsrechnung den Wert $2g = 8 \cdot 10^{-18}$, während der Plancksche Wert für die Größe g $3 \cdot 10^{-19}$ betragen würde. Bei größerem Luftdruck im Absorptionsgefäß wurde eine sehr starke Abflachung der Absorptionskurven beobachtet, ebenso deutet eine merkliche Verschiebung der Maxima auf vergrößerte Dämpfung.

Indem die vorliegenden Untersuchungen nicht ganz abgeschlossen sind, ist meine Mitteilung nur eine vorläufige. Die Untersuchungen sind im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Professor Dr. Paschen, bin ich für die mir zuteil gewordene Anregung und Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Herrn Professor E. Meyer verdanke ich wertvolle Ratschläge bei Anfertigung der photoelektrischen Zelle.

Tübingen, Physikal. Institut, 20. Juli 1913.

(Eingegangen 22. Juli 1913.)

1) G. Wendt, Diss., Tübingen 1911.
2) H. A. Lorentz, The theory of electrons, S. 139.

Fluoreszenz der Elemente in der 6. Gruppe des periodischen Systems: Schwefel-Selen-Tellurdampf.

Von W. Steubing.

(Mit Tafel XLII u. XLIII.)

Obschon eine ganze Menge fluoreszierender Substanzen bekannt ist und ihre Zahl beständig erweitert wird, ist unsere Kenntnis von fluoreszierenden Elementen recht gering. Von den annähernd 70 bekannten Elementen wissen wir bisher nur von 6, deren Fluoreszenz durch genauere Untersuchungen sichergestellt worden ist. Davon ist die Fluoreszenz der Elemente in der ersten Gruppe im Mendelejeffschen System, Natrium und Kalium, von Wiedemann und Schmidt entdeckt und von anderen genauer erforscht worden, in der zweiten Gruppe ist nur Quecksilber bekannt (seine Fluoreszenz entdeckt von Hartley) und ebenso wie das Jod in der 7. Gruppe (seine Fluoreszenz gefunden durch Lommel) mehrfach Gegenstand ausführlicher Untersuchung gewesen. Außer letzterem soll nach Wood noch Thallium in der 3. Gruppe und Brom in der 7. Gruppe fluoreszieren, doch ist die betreffende Mitteilung kurz gehalten und keinerlei tatsächliches Beobachtungsmaterial mitgeteilt worden. Endlich wurde vom Verfasser gelegentlich einer Arbeit über das Sauerstoffspektrum zufällig die ultraviolette Fluoreszenz des Sauerstoffs gefunden, eines Elements der 6. Gruppe im periodischen System. Hieran schloß sich die Auffindung der Fluoreszenzen von Schwefel-, Selen- und Tellurdampf.

Betrachtet man die Fluoreszenzspektra von Elementen, die in einer Vertikalreihe bzw. einer Gruppe angeordnet sind — bisher konnte man natürlich allein die Gruppe 1, in der mehrere

fluoreszierende Elemente vorhanden sind, dazu herauziehen —, so bemerkt man:

wie die Elemente derselben Gruppe chemisch große Ähnlichkeit besitzen, so bieten auch ihre Fluoreszenzspektra manche Parallelen. Ich erinnere nur an die von Wood näher erforschten „Resonanzspektren" von Natrium und Kalium, Rubidium nach Carter. Die Fluoreszenzspektren der Elemente in anderen Gruppen, z. B. Quecksilber in der 2. Gruppe, Jod in der 7. Gruppe, sind anderer Art.

Ferner findet man, daß mit wachsendem Atomgewicht das Fluoreszenzspektrum bzw. das Gebiet, in welchem die Fluoreszenz angeregt werden kann, mehr nach längeren Wellen, dem Rot zu, verschoben ist.

Das Fluoreszenzspektrum des Sauerstoffs, das an der Grenze des „Quarzviolett", d. h. in der Hauptsache im Schumannspektrum $\lambda < 2000$ A.E. liegt, war seinerzeit genaueren Untersuchung nicht zugänglich, es konnte nur festgestellt werden, daß das Anregungsgebiet im Ultraviolett, unterhalb λ 2000 A.E. lag. Falls nicht Sauerstoff das einzige fluoreszierende Element in der 6. Vertikalreihe war, ließ sich nach obigem vermuten, daß die folgenden Elemente dieser Gruppe ihr Fluoreszenzspektrum im Gebiet längerer Wellen besäßen, entweder im Ultraviolett $\lambda > 2000$ A.E. oder im sichtbaren Spektrum. Diese Folgerung wurde bestätigt.

Wie weiterhin ausgeführt ist, liegt das Fluoreszenzspektrum von Schwefeldampf tatsächlich vom Ultraviolett bis ins Sichtbare, und zwar ist das Anregungsgebiet aufs Ultraviolett (λ 2500 A.E. — 3200 A.E.) beschränkt; Selen und Tellur mit größerem Atomgewicht fluoreszieren kräftig im sichtbaren Spektrum; ultraviolette Anregung hat keinen nennenswerten oder gar keinen Einfluß und das bis zum Rot reichende Spektrum verschiebt vom Selen (Atomgew. 79) zum Tellur (Atomgew. 128) seine maximale Intensität nach dem Rot. Auch hier zeigen die Spektra der 3 Elemente bei direkter und photographischer Beobachtung eine gewisse Ähnlichkeit im Spektrum. Eine genauere Untersuchung der Spektren, z. B. bei Anregung mit monochromatischem Licht u. a., dürfte weitergehende Parallelität und manches Interessante zutage fördern.

Versuchsanordnung.

Nachdem vorläufige Versuche das Vorhandensein von Fluoreszenz bei den 3 Elementen ergeben hatten, wurde für die photographische Feststellung folgendes Verfahren eingeschlagen.

Alle Elemente wurden in Gefäßen von geschmolzenem Quarz untersucht, um die zur Erzielung des richtigen Dampfdrucks nötigen Temperaturen erreichen zu können und um gleichzeitig das ultraviolette Spektralgebiet der Messung zugänglich zu machen.

Für jedes der 3 Elemente wurden besondere Gefäße benutzt. Die Gefäße hatten sämtlich zylindrische Form, ihre Größe variierte zwischen einem Durchmesser von 3—1,8 cm bei der Grundfläche und 4—6 cm Höhe bei der Mantelfläche. Durch ein angesetztes Röhrchen (lichte Weite durchschnittlich 3 mm) geschah das Einfüllen der Substanzen und nachher das Evakuieren. Die Ansatzstelle war teils an der Mantelfläche (s. Fig. 2 für Schwefel), teils an der Bodenfläche (s. z. B. Fig. 5[1]), Selen).

Vor der Füllung wurden die Gefäße gründlich gereinigt durch Auskochen mit Chromsäure und Nachspülen mit destilliertem Wasser, wiederholtes Auspumpen und durch Ausglühen im Gebläse. Bei allen 3 Elementen wurden verschiedene Füllungen von verschiedener Herkunft benutzt und der Versuch lehrte, wie empfindlich ihre Fluoreszenz gegen geringe Verunreinigungen der Substanz ist, sei es, daß diese von vornherein in ihr enthalten waren, sei es, daß sie im Verlauf der Untersuchung hinzukamen.

Die benutzten Präparate waren von Kahlbaum-Berlin und Merck-Darmstadt bezogen.

Am wenigsten Schwierigkeiten bot das Tellur; hier ließ sich die Fluoreszenz sehr leicht und intensiv herstellen und merkbare Verunreinigungen schienen niemals vorhanden zu sein.

Deutlichen Einfluß hatten sie aber beim Selen: Mit einem bei den ersten Versuchen benutzten Präparat, das nur als purum bezeichnet war, ließ sich nur durch starkes Erhitzen des Gefäßes bis zur Rotglut eine schwache Fluoreszenz erzielen, während zwei andere, purissimum-Proben von Merck und Kahlbaum intensive Fluoreszenz gaben. Immerhin hat die Erzeugung starker Fluoreszenz beim Selen keine großen Schwierigkeiten, wenn reinste Präparate benutzt werden und dazu für bestes Vakuum Sorge getragen wird. Außerdem hat man bei beiden Elementen, sowohl Selen wie Tellur, den Vorteil, daß man eine äußerst intensive, leicht regulierbare Lichtquelle im elektrischen Bogenlicht zur Verfügung hat.

Weitaus schwerer ist es, die richtigen Bedingungen für intensive Schwefelfluoreszenz herzustellen und noch mehr, konstant zu halten. — Wie sich zeigte, war bei Selen und Tellur das Heizen mit dem Bunsenbrenner am einfachsten; das schwach blaue, hauptsächlich ultraviolette Licht der Bunsenflamme störte

1) Die Figuren 3—5 befinden sich auf Tafel XLII u. XLIII.

beim Photographieren der über das sichtbare Spektrum verlaufenden starken Fluoreszenz nicht, weil der Fluoreszenzkegel auf den Spalt projiziert, leicht eine Trennung von Fluoreszenzlicht und Bunsenflammenspektrum ermöglichte (s. Fig. 5). Jedoch wurden auch Aufnahmen mit elektrischer Heizung des Gefäßes gemacht.

Es genügte daher für die photographischen Aufnahmen dieser beiden Elemente, sie pulverisiert in die Gefäße einzufüllen, im Hochvakuum an der Gaedepumpe zu schmelzen, worauf die Quarzgefäße abgeschmolzen wurden. Diese letzteren waren beim Evakuieren durch eine Siegellackkittung mit der Pumpe verbunden; das Vakuum wurde vor und nach dem Abschmelzen geprüft an einer in der Luftpumpenleitung befindlichen kleinen Geißlerröhre. Bei langem starken Erhitzen der Quarzgefäße mit dem Brenner nahm die Fluoreszenzintensität ab, und es wurde dann nötig, die Gefäße zu öffnen und neu zu präparieren. Beim Schwefel waren spektroskopische Aufnahmen in derart abgeschmolzenen und so geheizten Gefäßen nicht zu erzielen.

Die Verwendung des Bunsenbrenners mit seinem stark ultravioletten Licht war unmöglich, da die Schwefelfluoreszenz ebenfalls hauptsächlich ultraviolett ist; andererseits war starke Heizung nötig. Aus diesem Grunde wurde das den Schwefel enthaltende Quarzgefäß in ein Netz aus Platin-Iridium eingebaut, das elektrisch geheizt wurde, wie weiter unten beschrieben. Das betreffende Quarzgefäß hatte einen Quarzhahn, wodurch das Abschmelzen umgangen wurde und das Gefäß im Laufe der Versuche leicht auf Güte des Vakuums geprüft, ev. neu evakuiert werden konnte.

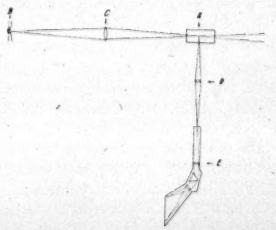
Als Lichtquelle reichte die ultraviolette Intensität des Kohlebogens nicht zu den photographischen Aufnahmen aus; an seiner Stelle wurde ein Eisenbogen verwendet.

Auch beim Schwefel ist auf äußerst reine Präparate zu achten; solche, die noch Schwefelkohlenstoff enthielten oder Schwefelwasserstoff oder andere organische Verunreinigungen, lieferten erst nach mehrfachem Überdestillieren im Vakuum bzw. Erhitzen gute Fluoreszenz.

Zu den photographischen Aufnahmen diente im Sichtbaren ein Glasspektrograph, der anderorts[1]) beschrieben ist und bei der gewählten Einstellung eine mittlere Dispersion von 2,2 A.-E. pro $^1/_{10}$ mm im Blau neben großer Lichtstärke besitzt. — Für die Aufnahmen im ultravioletten Spektrum diente der kleine Tuesssche Quarzspektrograph mit geringer Dispersion.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **26**, 808, 1908.

Schon um die Erwärmung des Spaltkopfs zu vermeiden, wenn die geheizten Fluoreszenzgefäße unmittelbar vor dem Spalt gestanden hätten, ferner um des Vorteils willen, daß bei Projektion des Fluoreszenzkegels auf den Spalt leichtere Trennung von Fluoreszenz- und etwaigem zerstreuten Licht oder Licht der Heizquelle möglich ist, standen die Quarzgefäße in einigem Abstand von dem Spaltkopf und wurden meist durch eine Linse auf den Spalt abgebildet, so daß der scharfbegrenzte Fluoreszenzkegel quer über die Mitte des Spalts lief. Zur Projektion bei Aufnahmen des sichtbaren Spektrums diente ein Tessar von Zeiß (1:3,5), bei den Aufnahmen mit dem Quarzspetrograph ein Quarzflußspatachromat von Zeiß (1:12). Das Licht der Erregungsquelle der Fluoreszenz wurde durch eine Quarzlinse (1:5,7) in das betreffende Quarzgefäß geworfen. Die ganze Anordnung erläutert folgende Skizze.



A Quarzgefäß mit der fluoreszierenden Substanz. *B* Anregungsquelle: Kohle- oder Eisenbogen. *C* Quarzlinse zur Projektion des Erregungslichts durch das Quarzgefäß. *D* Projektionsobjektiv zur Abbildung des Fluoreszenzkegels auf den Spalt des Spektrographen. *E* Spektrograph.

Fig. 1.

Die Spaltweite bei den einzelnen Aufnahmen betrug 0,02, seltener 0,04 mm. Von Platten wurden benutzt Lumière Sigma-Etikette, Agfa Extra-Rapid und Perutz-Grünsiegel. Entwickelt wurde mit frischem Rodinalentwickler 1:10 mit etwas Bromkalilösung 1:10. Die Expositionszeiten schwankten bei den einzelnen Elementen zwischen 3 und 7 Stunden.

Schwefel.

Der benutzte Schwefel wurde von Kahlbaum und Merck bezogen. Es wurde solcher, der aus Kristallisation in Schwefelkohlenstoff gewonnen und gereinigt war und präzipitierter Schwefel (Ausgangsprodukte nicht angegeben) verwendet. Nach Schmelzen und Destillieren im Vakuum gaben beide so verschieden gewonnenen Präparate gleich gute Resultate. Bei

den Anfangsversuchen wurde der Schwefel in abgeschmolzenen Gefäßen untersucht, aber dauernde, gleichmäßige Fluoreszenz war in ihm kaum zu erzielen. Gefunden wurde die Fluoreszenz bei Anregung mit Kohlelichtbogen.

Die Farbe des Fluoreszenzlichtkegels war blauviolett. Versuche mit anderen Lichtquellen bei möglichster Konstanthaltung aller Bedingungen, wie Temperatur und Dampfdichte, ergab folgendes:

Tabelle 1.

Anregungsquelle	Farbe	Intensität
Eisenbogen	blau	recht intensiv
Silber	violett-blau	viel schwächer
Kupfer	blau-violett	wie voriges
Zink	blau-violett	mäßige Intensität
Messing	hellblau	recht intensiv
Kohle	blau-violett	wenig intensiv
Quecksilberlampe aus Quarz	—	kaum wahrnehmbar
Aluminiumfunke (kondens.)	—	null
Kadmiumfunke	—	null

Wurde bei kräftiger Fluoreszenz in den Strahlengang des Erregungslichts eine dicke Glasplatte zwischengestellt, so verschwand die Fluoreszenz völlig. Hieraus und aus den Versuchen mit verschiedenen Erregungsquellen folgt, daß die Anregung der Schwefelfluoreszenz nur ultraviolett erfolgen kann, und zwar nicht im kurzwelligsten Teil: eine genauere Begrenzung des Anregungsgebiets wurde durch Einschalten verschiedener Absorptionsschirme versucht. Es ergab sich:

Tabelle 2.

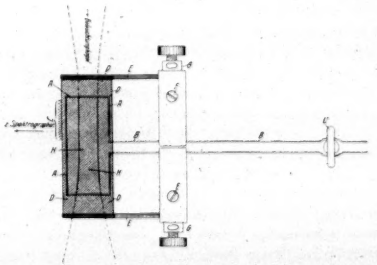
Absorptionsschirm aus	Durchlässigkeit bis λ	Fluoreszenzintensität
Glimmer	3300 A.-E.	null
Glasplatte	3200 A.-E.	kaum wahrnehmbar
Deckgläschen	2700 A.-E.	mäßig intensiv
Gipsschirm	2400 A.-E.	intensiv
kein Schirm	—	"

Zur Erläuterung dieser Tabelle ist in Tafel Fig. 3b eine Reihe von direkten Aufnahmen durch diese Absorptionsschirme reproduziert, die mit Eisenbogen und Quecksilberlampe mit dem Quarzspektrographen bei gleicher Expositionszeit gewonnen wurden und zeigen, von welcher Wellenlänge ab nahezu alles Licht weggabsorbiert ist. Aus obigem folgt:

1. Sichtbares Licht ist gänzlich unwirksam.
2. Starkes ultraviolettes Licht von Funken, deren Hauptlinien und Intensität unterhalb $\lambda < 2500$ A.-E. liegt, ist unwirksam (s. Tabelle 2).
3. Lichtquellen, die im Gebiet λ 2500—3200 A.-E. viel Intensität besitzen, erregen starke Fluoreszenz, um so mehr, je mehr Licht unterhalb 3000 zur Einwirkung gelangt.

Wie erwähnt, wurden aus den untersuchten Lichtquellen als günstigste der Eisenbogen für die photographischen Aufnahmen gewählt. Der Eisenbogen stand dabei unter einem Abzug, um die entwickelten Dämpfe rasch zu entfernen, da sie, abgesehen von sonstigem Unangenehmen, das ultraviolette Licht der Lampe auf kurze Luftstrecken schon absorbierten. Der Bogen brannte bei den Aufnahmen mit ca. 5 A. und 220 V.

Das Gefäß, in dem der Schwefel zu den photographischen Aufnahmen erhitzt wurde, hatte folgende; aus der Zeichnung ersichtliche Form.



A Zylindrisches Quarzgefäß. *B* Quarzansatzrohr. *C* Quarzhahn. *D* Platiniridiumnetz. *E* Platindrähte zur Zuleitung und Befestigung des Netzes um das Quarzgefäß, *F* Messingklötze zum Halten von Netz, Zuleitungen und Quarzgefäß; isoliert voneinander durch Glimmerscheiben. *G* Zuleitungsklemmen für den Heizstrom. *H* Fluoreszenzkegel. *I* Fenster im Platiniridiumnetz zum Projizieren und Photographieren des Fluoreszenzkegels.

Fig. 2.

Außen um das zylindrische Quarzgefäß *A* lag das Netz aus Platin-Iridiumdraht, dessen Drahtstärke 0,12 mm betrug. Das Netz wurde in der zylindrischen Form gehalten durch die 1,8 mm dicken Platindrähte *E*, welche in dem Messinggerüst *F* eingelassen waren, das die Stromzuführung besorgte. Das Platinnetz *D* — an Grund- und Bodenfläche des Zylinders offen — überragte das Zylindergefäß um mehr als 1 cm, um Abkühlung von Grund- und Bodenfläche zu verhindern. Seitlich in der Richtung des Spektrographen war der Mantel des Netzes aufgebogen und bildete so ein Fenster zum Beobachten und Photographieren des Fluoreszenzkegels. Der Quarzhahn *C* war so weit von den Messingzuleitungsstücken *F*, daß jede Erwärmung und dadurch bedingte Undichtigkeit oder

Entwicklung von Fettdämpfen vermieden wurde. Das Quarzgefäß war 39 mm lang, hatte 18 mm Durchmesser und ein Ansatzrohr von 6 mm Dicke.

Die Temperatur ließ sich bei den Messungen in einfacher Weise regulieren und konstant halten. Der zum Heizen des Platin-Iridiumnetzes benutzte Strom betrug zwischen 35 und 100 A., d. h. von schwacher Erwärmung bis zur hellen Weißglut des Netzes. Etwa 10 Minuten waren erforderlich, um auch das in dem Netz befindliche Quarzgefäß auf stationäre Temperatur zu bringen. Während der Versuche wurde der Heizstrom und so die Temperatur am Amperemeter kontrolliert.

Der Einfluß der Dampfdichte bei jeder Temperatur wurde folgendermaßen kontrolliert. Befand sich beim Beginn des Heizens eine größere Menge Schwefel im Zylindergefäß (aus dem Ansatzrohr ließ er sich durch gelegentliches Anwärmen nach Bedarf in das Zylindergefäß bringen), so verdampfte dieser rasch und die rotbraune Absorption ließ sich am durchgegangenen Licht feststellen. Erst wenn die rotbraune bis gelbe Absorption gänzlich verschwunden war und die Dampfdichte auf ein sehr geringes Maß gesunken war, zeigte sich der blaue Fluoreszenzkegel, und zwar war dann seine Intensität bedingt durch die Temperatur. Günstigste Verhältnisse zeigten sich bei schwacher Rotglut des Netzes, wobei im Zylindergefäß eine Temperatur von ca. 390° C herrschte (siehe unten). Bei einer Temperatur von 160° war die Fluoreszenz völlig verschwunden, bei ca. 550° war sie noch — aber weniger stark — vorhanden. Starke Absorption des Erregungslichts war nie vorhanden. Stets ließ sich der Kegel von der Stirn- bis zur Rückwand des Zylindergefäßes (natürlich in abnehmender Intensität) verfolgen.

Schwefel soll bei Atmosphärendruck schon bei 448° sieden und orangegelben Dampf bilden, der bei 500° rot, bei noch höherer Temperatur wieder farblos ist. Wie bereits erwähnt, ist Fluoreszenz nie wahrzunehmen, solange noch derart farbiger Dampf vorhanden ist, wie sehr man auch die Temperatur variiert. Vielmehr ist es nötig, den Dampfdruck durch Abkühlung des Ansatzrohrs und dadurch bedingte Kondensation im Zylindergefäß so weit herunterzubringen, daß der Fluoreszenzkegel sichtbar wird. Der Dampfdruck in dem evakuierten Gefäß muß dazu außerordentlich niedrig sein. Eine direkte Messung des Drucks wurde nicht ausgeführt, wohl aber wurde die Temperatur, die im Gefäß herrschte, in folgender Weise bestimmt.

Nach Abschluß der photographischen Aufnahmen wurde das Ansatzrohr *B* in einem Abstand von 2 cm vom Zylindergefäß abgeschnitten (vgl. Fig. 2), durch diese Röhre ein Thermoelement, das durch Zusammenschweißen eines dicken Platindrahts mit einem aus Platinrhodium hergestellt war, so geschoben, daß sich die Lötstelle im Zentrum des Zylindergefäßes befand. Das Platin-Iridiumnetz wurde alsdann genau wie bei den vorhergegangenen photographischen Aufnahmen elektrisch geheizt. Sobald sich im Quarzgefäß für die betreffende Heizstromstärke ein stationärer Zustand eingestellt hatte — es wurde dazu stets 15 Minuten gleichmäßig geheizt —, wurde der Ausschlag durch das Thermoelement an einem Millivoltmeter von Hartmann & Braun abgelesen. In der Weise wurde für jede benutzte Heizstromstärke die im Quarzgefäß benutzte Temperatur durch den Ausschlag gemessen. Das Thermoelement selbst wurde durch Vergleich mit einem Widerstandsthermometer von Heraeus im elektrischen Ofen geeicht. Es versteht sich von selbst, daß bei Eichung und Messung die nötigen Vorsichtsmaßregeln, wie Kühlen der Enden des Elements, zur Erzielung gleicher Temperatur usw. beobachtet wurden. Es wurde so festgestellt, daß (bei richtigem Dampfdruck) die untere Grenze (= Verschwinden) für Fluoreszenz durch eine Temperatur von ca. 250° gegeben ist, daß sie am intensivsten bei 400 bis 500° war und bei noch höherer Temperatur wieder abnahm. Letztere Beobachtung wird erschwert, weil das Fluoreszenzlicht gegenüber dem stark glühenden Platin-Iridiumnetz durch Kontrastwirkung für das Auge an Intensität verliert. Zusammenfassend kann man sagen:

Zur Erzielung von Schwefelfluoreszenz bedarf es stark überhitzten Dampfs von etwa 400—500° C. Oder anders ausgedrückt: Da Schwefeldampf — je nach Temperatur — 2atomige bis zu 8atomige Moleküle enthält, ja bei ganz hohen Temperaturen teilweise in Atome dissoziiert ist, bedarf es zur Erzielung von Schwefelfluoreszenz stark dissoziierten Schwefeldampfs.

Das Fluoreszenzspektrum ist in Tafel Fig. 3a in 3facher Linearvergrößerung wiedergegeben. Es ist ohne Projektion auf den Spalt des Spektrographen gewonnen worden. Zum Vergleich ist darüber das Spektrum des erregenden Eisenbogens reproduziert, das unter völlig gleichen Bedingungen (Spaltweite, Abstand) gewonnen wurde. Wie man sieht, ist zerstreutes Licht vom Eisenbogen nur in den stärksten Linien vorhanden. Das Licht des glühenden Platinnetzes ist photographisch überhaupt nicht wahrnehmbar. Ein Vergleich beider Spektren läßt erkennen, daß die Eisenlinien ganz scharf, die Schwefellinien verschwommen, aber als solche

deutlich erkennbar abgebildet sind. Dies ist eine bei den Fluoreszenzspektren aller drei hier untersuchten Elemente wahrnehmbare Erscheinung, vielleicht beim Schwefel noch im geringsten Grade. Eine bandenartige Gruppierung der Linien ist vorhanden; eine genauere Ausmessung der Linien erschien bei der großen Zahl, der Unschärfe der Linien und der geringen Dispersion des Apparats zwecklos. Das photographierte Spektrum schneidet ungefähr bei λ 2850 A.-E. nach kürzeren Wellen ab und erstreckt sich bis ins Sichtbare, aber mit wesentlich abnehmender Intensität.

Selen.

Das Selen wurde wie der Schwefel in verschiedenen von Kahlbaum und Merck bezogenen Präparaten untersucht. Das Anregungsgebiet liegt hier stark nach längeren Wellen verschoben, in einem Gebiet, wo der Kohlebogen an Intensität von keiner anderen irdischen Lichtquelle erreicht wird und darum allen anderen vorzuziehen ist. Die Farbe des Fluoreszenzkegels erinnert an richtiges Himmelblau und erscheint sehr intensiv. Der Kohlebogen brannte mit 25 A. und 110 V. bei den Versuchen; das Selen wurde in evakuierten und dann abgeschmolzenen Quarzgefäßen photographiert. Zum Hineinwerfen des Erregungslichts diente die gleiche Quarzlinse wie beim Schwefel.

Einschalten einer dicken Glasplatte brachte die Fluoreszenz nicht zum Verschwinden und minderte sie nur unwesentlich (Fig. 4a und b, Spektrum mit und ohne eingeschaltete Glasplatte). Eine Aufnahme mit dem Quarzspektrographen zeigte aber, daß das Spektrum ins Ultraviolett bis ca. λ 3000 A.-E. reichte.

Rotes, durch zwischengeschaltete Glasfilter hergestelltes Licht war dagegen gänzlich unwirksam, ebenso das intensive, aber nur auf einige Linien verteilte Licht einer Quecksilberlampe. Versuche, durch Verwendung spektral zerlegten Lichts die genauen Grenzen des Anregungsgebiets zu finden, wurden nicht mehr unternommen; es läßt sich hiernach nur sagen, daß dieses Anregungsgebiet von Ultraviolett $\lambda > 3000$ A.-E. bis ins sichtbare Spektralgebiet, aber nur in den brechbaren Teil reicht. Eine Anregung mit einzelnen intensiven Linien in dem Erregungsgebiet scheint ausgeschlossen (im Gegensatz zu anderen fluoreszierenden Elementen, z. B. Quecksilber). Vielmehr muß die Anregungslichtquelle das betreffende Gebiet möglichst decken (wie auch im vorigen Fall beim Schwefel der Eisenbogen das Gebiet λ 2500 — 3200 A.-E.).

Schwierigkeiten, den geeigneten Dampfdruck oder überhitzten Dampf von bestimmter Temperatur zu erzielen, wie beim Schwefel, gab es beim Selen niemals: bei einfachem Anwärmen des Gefäßes mit dem Bunsenbrenner bis zur Rotglut war intensive Fluoreszenz zu erhalten (vgl. Fig. 5), die nur zurückging, falls das Gefäß längere Zeit übermäßig erhitzt und Wasserstoff aus der Flamme ins Gefäß diffundiert war. Beim Öffnen des Gefäßes wurde dann stets die Bildung von Selenwasserstoff — kenntlich durch seinen charakteristischen unangenehmen Geruch — wahrgenommen.

Die Betrachtung des Fluoreszenzspektrums mit einem kleinen gradsichtigen Taschenspektroskop ergab ein gleichmäßiges Spektrum, das mit schwachen Abstufungen in der Intensität vom Violett bis ins Rot reichte und etwa im Blau (λ 4400 A.-E.) sein Intensitätsmaximum besaß. Mit einem großen gradsichtigen Spektroskop von Schmidt & Haensch ließen sich deutlich eine Reihe verwaschener Liniengruppen oder Banden von zweifelhafter Abschattierung erkennen.

Das gleiche zeigen die photographischen Aufnahmen mit dem Prismenspektrograph (s. Fig. 4a und b). — Das auf den Aufnahmen bemerkbare Intensitätsminimum bei λ 5500 A.-E. zeigt sich bei direkter Beobachtung des Fluoreszenzspektrums im gradsichtigen Spektroskop nicht und ist auf ein Empfindlichkeitsminimum in der sensibilisierten photographischen Platte (Perutz Grünsiegel) zurückzuführen. Bei Verwendung rot empfindlicher Platten wäre natürlich das Spektrum weiter ausgedehnt worden, ohne daß man bei der abnehmenden Dispersion des Prismenspektrographen wesentliche Vorteile erzielt hätte. — Der Fluoreszenzkegel wurde auf den Spalt projiziert. — Zerstreutes Licht gelangte gar nicht zur Einwirkung; dies lehrte eine Aufnahme (von derselben Expositionszeit), während das Quarzgefäß durchstrahlt, aber nicht geheizt wurde; ebenso zeigte der umgekehrte Versuch: Heizen des Gefäßes mit dem Bunsenbrenner ohne Bestrahlungskegel, daß das Licht des Brenners nicht die Aufnahme durch Superposition falschen Lichts beeinflußte. Beide Versuche wurden als notwendig erachtet, um feststellen zu können, ob die Verwaschenheit des erhaltenen Spektrums nicht teilweise durch zerstreutes Licht oder Bunsenbrennerlicht beeinflußt war. Jedenfalls sind im Schwefelspektrum die Linien schärfer gezeichnet.

Tellur.

Das verwendete Tellur war von Kahlbaum bezogen und wurde wie das Selen in abgeschmolzenen Gefäßen untersucht.

Beide Elemente verhalten sich in der Fluoreszenz sehr ähnlich. Ultraviolette Anregung bleibt beim Tellur ganz erfolglos; die sehr schwache, kaum wahrnehmbare Fluoreszenz unter dem Licht der Quecksilberlampe oder des Eisenbogens ist auf Rechnung des sichtbaren Lichts beider Strahlungsquellen zu setzen. Das Anregungsgebiet ist augenscheinlich nicht viel nach längeren Wellen verschoben. Die Farbe des Fluoreszenzkegels ist gleichfalls blau, vielleicht mehr blaugrün; bei Anregung mit dem Eisenbogen wieder mehr blauviolett.

Bei den Aufnahmen wurde der Kohlebogen verwendet. — Die Betrachtung mit dem kleinen gradsichtigen Taschenspektroskop ergab wieder ein von Blau bis Rot reichendes kontinuierliches Spektrum, das sich in dem vorerwähnten großen gradsichtigen Spektroskop in ein diskontinuierliches mit verwaschenen Linien auflöste.

Dasselbe zeigen die Aufnahmen. — Das erhaltene Spektrum ist ein vollkommen anderes wie beim Selen, ihm aber im Charakter durchaus gleich (s. Fig. 4c). Beim Vergleich beider Spektren in bezug auf ihre Schwärzung sieht man, daß das Intensitätsmaximum beim Tellur etwas weiter nach längeren Wellen gerückt ist als beim Selen. Es liegt beim Selen um die Heliumlinie 4471 A.-E., beim Tellur deutlich zwischen den Linien 4471 und 4713 A.-E., und zwar näher an letzterer. In beiden Fällen waren Perutz-Platten (Grünsiegel), einem Paket entstammend, benutzt worden. Auch hier sieht man das — scheinbare — Intensitätsminimum bei λ 5500 A.-E. Zweifellos reicht auch das Spektrum ins Ultrarot hinein und besitzt eine Unzahl bandenartig geordneter Liniengruppen von verwaschenem Aussehen. Im übrigen wurden die Versuche analog wie beim Selen angestellt. Bei sehr starkem Anheizen des Quarzgefäßes leuchtet der Tellurdampf — ohne Bestrahlung — in schönem grüngelben Eigenlicht. Wurde das Gefäß zu stark erhitzt, so ging die Fluoreszenz zurück.

Zusammenfassung.

1. In der 6. Vertikalgruppe des periodischen Systems zeigen 4 Elemente in dampfförmigem Zustand Fluoreszenz.
2. Mit steigendem Atomgewicht rückt ihr Fluoreszenzspektrum von kürzeren zu längeren Wellen.
3. Das Anregungsgebiet liegt:
   a) beim Sauerstoff unterhalb λ 2000 A.-E.,
   b) beim Schwefel zwischen λ 2500 und 3200 A.-E.,
   c) beim Selen oberhalb λ 3000 bis ins Sichtbare,
   d) beim Tellur im brechbarsten Teil des Sichtbaren.
4. Zur Erzielung der Fluoreszenz ist Dampf bestimmter Dichte und bestimmter Temperatur nötig, wie besonders Schwefel zeigt, wo überhitzter Dampf von ca. 400 bis 500° nötig ist.
5. Die Fluoreszenzspektren sind diskontinuierlich und zeigen mehr oder weniger verwaschene Liniengruppen von bandenartigem Aussehen.
6. Durch Beimischung fremder Gase und Dämpfe wird die Fluoreszenz stark geschwächt.

Aachen, Physikalisches Institut d. Techn. Hochschule, 30. Juli 1913.

(Eingegangen 31. Juli 1913.)

Das photochemische Äquivalent. (The Photochemical Equivalent.)

Von E. C. C. Baly.

Vor einigen Jahren hat Humphreys[1]) bei Behandlung des Problems der Verschiebung von Spektrallinien unter der Einwirkung des Druckes die Existenz elektromagnetischer Felder postuliert, welche die chemischen Atome umgeben und von den Bewegungen der diese Atome bildenden Elektronen in ihren Bahnen herrühren. Er zeigte, daß diese Vorstellung elektromagnetischer Felder imstande war, alle die Phänomene zu erklären, die hinsichtlich der Verschiebung von Spektrallinien durch Druck beschrieben worden sind.

Wenn wir die verschiedenen Atomen angehörenden Kraftfelder betrachten, so liegt es auf der Hand, daß diese Felder sich in ihrem Typus voneinander unterscheiden müssen, und zwar infolge der Verschiedenheit in der chemischen Natur der Atome. Es ist daher bei einem Molekül, das aus Atomen von verschiedenem Typus zusammengesetzt ist, zu erwarten, daß zwischen den von diesen Feldern herrührenden Kraftlinien eine gewisse Verdichtung erfolgt. Jedes einzelne Molekül muß daher das Zentrum eines verdichteten Kraftfeldes sein, das sich aus der Verdichtung der Kraftlinien ergibt, die von den den einzelnen das Molekül ausmachenden Atomen zugehörigen Magnetfeldern herrühren. Zunächst wird es wahrscheinlich erscheinen, daß wir in diesen Kraftfeldern die Ursache der chemischen Reaktion finden werden. Insofern als diese Felder einen polaren Faktor besitzen müssen, werden zwei Substanzen mit Feldern von entgegen-

1) Humphreys, Astrophys. Journ. **23**, 233, 1906.

gesetztem Typus, wenn man sie zusammenbringt, sofort infolge der Verdichtung und Verkürzung ihrer betreffenden Kraftlinien eine additive Verbindung zu bilden streben. Wenn das Feld zwischen den beiden Komponenten der additiven Verbindung hinreichend groß ist, werden die Elektronen der Atome sich neu zu ordnen streben mit dem Ergebnis, daß neue chemische Verbindungen gebildet werden. Das Reaktionsvermögen eines chemischen Moleküls muß daher von den Bedingungen abhängen, unter denen sein äußeres Kraftfeld existiert. Wenn das Kraftfeld um irgendein Molekül herum vollständig geschlossen ist, so wird die Verbindung kein chemisches Reaktionsvermögen haben. Das Kraftfeld kann indessen durch Hinzufügung freier Energie geöffnet oder aufgeschlossen werden, und dann wird das System ein Reaktionsvermögen entfalten. In welchem Maße das irgendein Molekül umgebende Kraftfeld verdichtet wird, wird von der Natur des Feldes abhängen, das den einzelnen Atomen zukommt. Wenn diese einzelnen Kraftfelder in passenden Beziehungen zueinander stehen, wird das Kraftfeld, als Ganzes betrachtet, völlig geschlossen sein, und das Molekül wird im freien Zustande kein Reaktionsvermögen haben. Andererseits können die Verhältnisse bewirken, daß das molekulare Kraftfeld nicht gänzlich in sich kompensiert ist, so daß ein Überschuß verbleibt. In solchen Fällen wird das Molekül bestimmte Eigenschaften besitzen, die von diesem Überschuß herrühren. Es wird das besitzen, was die Chemiker als Restaffinität ansehen, nämlich jene freie Affinität, die übrig bleibt, nachdem die größtmögliche Verdichtung stattgefunden hat. Hiermit ist uns ohne weiteres eine rationelle Erklärung der Restaffinität gegeben. In einem Molekül mit vollständig geschlossenen Kraftfeldern und ohne Reaktionsvermögen kann nun das Feld durch die Zufuhr freier Energie aufgeschlossen oder geöffnet werden. Dies kann durch Lösen der Moleküle in einem Lösungsmittel geschehen, das Restaffinität besitzt. Die Kraftlinien des Lösungsmittels werden zwischen die geschlossenen Felder der Moleküle eindringen mit dem Ergebnis, daß diese letzteren teilweise oder gänzlich geöffnet werden. Die geschlossenen Felder absorbieren Energie aus dem Lösungsmittel und werden dadurch, daß sie geöffnet werden, mit chemischer Affinität gegenüber den Molekülen einer anderen in demselben Lösungsmittel gelösten Substanz ausgestattet werden.

Da andererseits die elektromagnetischen Felder von den Bewegungen der Elektronen in ihren Bahnen herrühren, und da diese Elektronen, wie der Befund bei den Spektren beweist, Frequenzen von derselben Größenordnung wie Lichtschwingungen haben, so folgt daraus, daß die Felder selbst auf Lichtschwingungen ansprechen und Lichtschwingungen absorbieren werden. Es ist daher zu erwarten, daß die geschlossenen Felder in bestimmten Gebieten Absorptionsbanden zeigen werden, die von der selektiven Absorption, wie sie Chlor und Stickoxyd ausüben, getrennt und verschieden sind.

Bekanntlich weisen viele Verbindungen, besonders im Gebiet der organischen Chemie, solche Absorptionsbanden auf, und es ist eine interessante Tatsache, daß in allen Fällen selektiver Absorption seitens einer einfachen Verbindung die Absorptionsbande immer in demselben Spektralgebiet liegt. Beispielsweise weisen Verbindungen wie Azeton, Benzol und Kaliumnitrat, die in ihrer Struktur keinerlei Ähnlichkeit miteinander haben, Absorptionsbanden auf, die sehr nahezu dieselben Wellenlängen umfassen.

Aus dem Vorstehenden folgt, daß, wenn eine Verbindung bestimmte Lichtwellen absorbiert, das Licht dabei an den Kraftfeldern der Verbindung Arbeit leistet, denn es wird freie Energie aus dem Licht aufgenommen, und die Kraftfelder werden bis zu einem gewissen Grade aufgeschlossen. Gleichzeitig ist indessen klar, daß eine Dämpfung in gewissem Betrage vorhanden sein muß, denn sonst würde eine Verbindung, die eine Absorption von einem besonderen Typus zeigt, bei länger andauernder Exposition gegen Licht diaktinisch werden. Das ist niemals beobachtet worden, und wir müssen daher schließen, daß eine beträchtliche Dämpfung vorhanden sein muß, um die Tatsache zu erklären, daß eine Verbindung fortgesetzt eine konstante Lichtmenge absorbiert. Nach dieser Auffassung können die geschlossenen Molekularfelder einer Verbindung entweder durch den Einfluß eines Lösungsmittels oder durch Licht geöffnet werden; hierin ist zweifellos die Erklärung für die Abweichung vom Beerschen Gesetz zu suchen. Es liegt auf der Hand, daß, wenn die Erschließung durch das Zusammenwirken eines Lösungsmittels und des Lichts erfolgt, daß sich dann die absorbierte Lichtmenge mit der Konzentration ändern muß. Eine interessante Bestätigung dieser Theorie haben Herr Rice und ich gefunden; wir haben nämlich gefunden, daß bei einer Lösung von Äthylazetoazetat die absorbierte Lichtmenge zuallererst mit der Verdünnung bis zu einem Höchstwerte wächst und danach mit weiterer Verdünnung abnimmt, bis bei $^1/_{1000}$ normaler Konzentration in Wasser die Lösung fast diaktinisch wird und jede selektive Absorption auf-

gehört hat. Das Verschwinden der selektiven Absorption in den verdünnteren Lösungen entsteht dadurch, daß die geschlossenen Kraftfelder durch die Einwirkung des Lösungsmittels so weit geöffnet worden sind, daß für das Licht keine Arbeit mehr auszuführen bleibt.

Wenn diese Theorie gültig ist, so muß das geschlossene Feld der Substanz offenbar geöffnet werden, ehe sie in eine chemische Reaktion eintreten kann, auch muß es, falls das Öffnen durch ein Lösungsmittel und durch Licht bewirkt wird, möglich sein, das Fortschreiten einer chemischen Reaktion mit Hilfe des Spektroskops zu studieren. Das ist in mehreren Fällen geschehen, und die gewonnenen Ergebnisse liefern eine kräftige Stütze für die vorliegende Theorie.

Wenn man *p*-Aminobenzaldehyd in Alkohol löst, so ergibt es eine mattgelbe Lösung, und die Absorption wird durch die ausgezogene Kurve in Fig. 1 dargestellt. Nach Zusatz von 0,1 Äquivalent von alkoholischem Chlorwasserstoff entwickelt die Lösung eine rote Farbe. Das rührt von der Bildung einer neuen Absorptionsbande her, wie die gestrichelte Kurve in Fig. 1 zeigt. Wenn man nun 2 Äquivalente

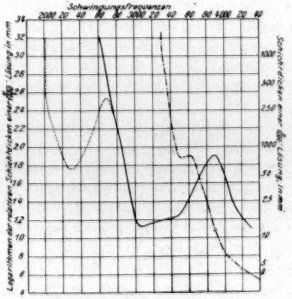


Fig. 1.

von alkoholischem Chlorwasserstoff zusetzt, so wird die Lösung farblos infolge der Bildung des Hydrochlorids der Base, und die Punkt-Strich-Kurve in Fig. 1 zeigt die Absorption, welche die Lösung nunmehr ausübt. Es ist sonach klar, daß die freie Base unter den Bedingungen, unter denen sie in alkoholischer Lösung vorhanden ist, nicht mit der Säure reagiert, sondern vor der Umwandlung in das Hydrochlorid eine Übergangsphase durchläuft. Das Vorkommen der Übergangsphase ist für viele aromatische Aldehyde und Ketone bewiesen worden[1]). Die Bildung dieser Übergangsphase erklärt sich sehr leicht durch die eingangs entwickelte Theorie des molekularen Kraftfeldes. Die Substanz in neutraler alkoholischer Lösung reagiert nicht mit der Säure, weil ihre Kraftfelder nicht hinreichend geöffnet sind. Durch Zusatz geringer Spuren von Säure werden die Kraftfelder bis zu einer zweiten Stufe geöffnet, und diese Stufe reagiert dann mit weiterer Säure und liefert so das Salz. Diese Tatsache zeigt sich noch überzeugender, wenn man die Sulfonatreaktion der aromatischen Verbindungen untersucht; in diesen Fällen tritt nämlich das Vorhandensein der Übergangsphase deutlicher zutage. Wenn man beispielsweise Hydrochinondimethyläther mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, bildet er ein Sulfonat nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C - O \cdot CH_3 + H_2SO_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(C \cdot SO_3H) \cdot C \cdot O \cdot CH_3 + H_2O.$$

Die Absorption, die der Äther in alkoholischer Lösung ausübt, wird durch die ausgezogene Kurve in Fig. 2 dargestellt, während jene seiner

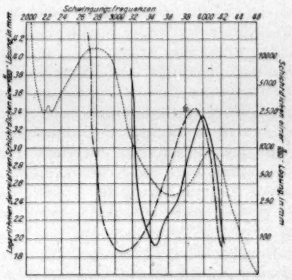


Fig. 2.

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben wird. Da in diesem Falle eine sehr beträchtliche Verschiedenheit in der Absorption vorliegt, so muß offenbar der Äther in den beiden Lösungsmitteln in verschiedenen Zuständen vorkommen. Wenn wir jetzt die Lösung in Schwefelsäure stehen lassen, so verwandelt sie sich langsam

1) Baly and Miss Marsden, Trans. Chem. Soc. **93**, 2108, 1908.

in jene der Sulfonsäure, deren Absorption durch die Punkt-Strich-Kurve in Fig. 2 veranschaulicht wird. Mehrere andere Fälle derselben Reaktion sind mit ähnlichen Ergeb-Beweismaterial für das Vorhandensein der Übernissen untersucht worden[1]) und liefern starkes gangsphase, durch welche die Verbindung im Verlaufe der oben aufgezeichneten Reaktion hindurchgeht. Es scheint sonach außer Zweifel zu stehen, daß die Theorie der molekularen Kraftfelder in diesen Beobachtungen eine kräftige Stütze findet, denn die Theorie verlangt das Vorkommen eines Moleküls in einer geöffneten Phase, ehe es in eine chemische Reaktion eintreten kann, und der experimentelle Befund lehrt, daß eine solche Übergangsphase eine reale Existenz besitzt.

Herr Rice und ich haben kürzlich gezeigt, daß die Kraftfelder der komplexen aromatischen Nitro-Verbindungen, wie Trinitrobenzol, Trinitroanisol und Pikrinsäure, durch Lösung in basischen Lösungsmitteln geöffnet werden, und wir haben gefunden, daß bei jeder dieser Verbindungen drei verschiedene Phasen gebildet werden können, d. h., daß das Kraftfeld jeder dieser Verbindungen auf drei verschiedene Stufen geöffnet wird. Das Licht, das von diesen Phasen absorbiert wird, ist dasselbe, trotz der Tatsache, daß zu ihrer Erzeugung verschiedene Lösungsmittel benutzt werden. Da jede Phase immer dieselbe Lichtwellenlänge absorbiert, so erhellt, daß jedes Molekül beim Übergang aus einer Phase in die nächste eine bestimmte, aber für jeden Fall verschiedene Energiemenge benötigt. Die Ergebnisse stehen sonach vollkommen mit der Theorie der Energiequanten in Übereinstimmung.

Wie bereits ausgeführt worden ist, kann man, um das Molekül in chemisch reaktive Form umzuwandeln, freie Energie aus dem Lösungsmittel oder durch die Absorption von Licht oder aus beiden Quellen gemeinsam gewinnen. Streng gesprochen stellt sich daher bei der Lösung einer Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel ein Gleichgewicht zwischen den geschlossenen und den teilweise geöffneten molekularen Kraftfeldern ein, oder zwischen den reaktiven und den nicht-reaktiven Molekülen. Wenn Licht von der Lösung absorbiert wird, so stellt sich ein photodynamisches Gleichgewicht ein, bei dem das zuvor vorhanden gewesene Gleichgewicht nach der reaktiven Seite hin verschoben wird. Es folgt daher anscheinend, daß bei irgendeiner Vergleichung zwischen der absorbierten Lichtmenge und dem Betrage der stattfindenden chemischen Veränderung die erhaltenen Werte mit der Planck-Einsteinschen Formel nicht übereinstimmen werden. Die absorbierte Lichtmenge wird kleiner sein, als es die Formel verlangt, da nicht die gesamte erforderliche Energie durch die Absorption von Licht gewonnen, sondern ein Teil von ihr aus dem Lösungsmittel entnommen wird. Das würde auch dann noch zutreffen, wenn die Anzahl der reaktiven Moleküle im dunklen Gleichgewicht sehr klein wäre. Wir dürfen nicht vergessen, daß es in dem Öffnungsprozeß mehrere Stufen gibt. Es ist keineswegs notwendig, daß die Stufe, die in die betreffende Reaktion einzutreten vermag, gerade die erste ist. Wenn das Lösungsmittel die ursprüngliche Substanz auf die Stufe *1* überführt und das Licht sie dann auf die Stufe *2* bringt, von der wir annehmen können, daß sie den reaktiven Zustand darstelle, so wird der Betrag der absorbierten Lichtenergie viel kleiner sein, als wenn das Licht allein die ursprüngliche Substanz auf die Stufe *2* gebracht hätte.

Es scheint mir daher, daß dies höchstwahrscheinlich die Tatsache erklären wird, daß Henri und Wurmser[1]) für die Lichtmenge, die bei der von ihnen beobachteten photochemischen Reaktion absorbiert wird, zu kleine Werte gefunden haben. Die genannten Forscher gaben der Ansicht Ausdruck, daß das Licht als Katalyt zu wirken scheine; die wahre Erklärung ist aber anscheinend die, daß ein Teil der erforderlichen Energie aus dem Lösungsmittel entnommen wird. Was nun die Planck-Einsteinsche Formel angeht, so wird weiter folgen, daß eine Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie nur dann zu erwarten ist, wenn die Menge des vorhandenen Lösungsmittels verschwindend klein ist, wie es beispielsweise bei der Verwandlung von Sauerstoff in Ozon der Fall ist.

1) Baly and Rice, Trans. Chem. Soc. **101**, 1475, 1912.

1) Henri et Wurmser, Journ. de Phys. (5) **3**, 305, 1913.

Universität Liverpool, England.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 27. Juli 1913.)

Elektrische Schwingungen gekoppelter Systeme, untersucht nach der Methode von Feddersen.

Von S. Janß.

(Mit Tafel XLIV.)

Der experimentelle Nachweis der bei enger Koppelung theoretisch geforderten Schwebun-

gen ist von Diesselhorst[1]) mit der Glimmlichtröhre erbracht worden. Er gelingt aber auch mit einem wesentlich einfacheren Drehspiegel durch Photographie der zwischen Metallelektroden überspringenden Funken nach dem nur wenig zu verändernden Verfahren von Feddersen[2]). Die allgemeine Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Primärkreis enthielt eine Kapazität $C_1 = 13700$ cm und eine Induktion $L_1 = 0{,}55 \cdot 10^{-4}$ Henry, bestimmt gegen ein Normal von Siemens und Halske mittels elektrischer Schwingungen. Die Konstanten des Sekundärkreises waren entsprechend $C_2 = 28100$ cm und $L_2 = 0{,}27 \cdot 10^{-4}$ Henry. Die Kapazitäten waren teils Leidener Flaschen von der langen, in der Funkentelegraphie üblichen Form, teils kleinere, wie sie in Laboratorien benutzt werden; die Induktionen waren die Spulen eines Teslatransformators mit 16 und 9 Windungen, die ineinander geschoben werden konnten. Als Spiegel *Sp* diente ein auf der Vorderseite versilbertes[3]) Konkavbrillenglas in Messingfassung[4]); der wirksame Durchmesser betrug ca. 2 cm und der Krümmungsradius ca. 1 m. Das Brillenglas braucht nicht besonders exakt zu sein; auch war die von Feddersen vorgeschlagene Anordnung, Funke und Platte möglichst nahe dem Mittelpunkt des Spiegels, nur insoweit verwirklicht, als es die Ausdehnung der Kamera *Ph* zuließ. Auch die Verschiedenheit der Radien der beiden Brillenflächen störte nicht; denn durch eine in Fig. 1 angedeutete leichte Neigung der noch

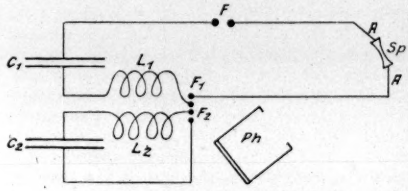


Fig. 1.

zu beschreibenden Spiegelarme *A* ist zu erreichen, daß nur ein Hohlspiegel abbildet. Bei den Versuchen betrug die Umdrehungszahl des Spiegels ca. 30 in der Sekunde. Die Drehung vollzog sich um eine senkrechte Achse und wurde durch einen kleinen AEG-Motor von $^1/_{20}$ PS bewirkt. Der Spiegel war unmittelbar an der Achse befestigt. Sowohl der Primärkreis als auch der Sekundärkreis enthielten eine Funkenstrecke aus Kadmium. Dieses Material wurde nach den Angaben von Battelli und Magri[1]) verwandt. F_1 und F_2 waren so angeordnet, daß ihre Verbindungslinie der Rotationsachse des Spiegels parallel verlief; dann entsprechen auf den Photographien den übereinander abgebildeten Vorgängen gleiche Zeitpunkte. Damit der Funke nur dann überspringen konnte, wenn das Bild auf der Platte *Ph* entstand, waren nach Feddersen[2]) an dem Spiegel zwei Arme *A* aus 1 mm starkem blanken Kupferdraht befestigt. Bei losen Koppelungen empfiehlt es sich, in den Primärkreis eine Nebenfunkenstrecke *F* einzuschalten, damit die auf Grund der ersten Schwingung des Kreises *I* in *II* entstehende Potentialdifferenz ausreicht, die Funkenstrecke F_2 zu durchbrechen, weil sonst Kreis *II* die gewünschten Schwingungen nicht ausführt. Wird nämlich statt dessen F_1 genügend vergrößert, so glühen die Metallteilchen in der Mitte des Funkens auch dann noch, wenn keine Schwingung mehr vorhanden ist, so daß die Schwebungsfigur undeutlicher wird. C_1 wurde durch eine Starkstrom-Influenzmaschine geladen.

Auf allen beigegebenen Photographien[3]) ist F_1 unten, F_2 oben abgebildet.

Fig. 2 zeigt Aufnahmen der Funken bei verschieden starker Koppelung; es ist deutlich sichtbar, daß in beiden Kreisen Schwebungen vorhanden sind; ferner erkennt man, daß die Primärbewegung ein Minimum ist bei maximaler Amplitude im Sekundärkreis und umgekehrt; ebenfalls sieht man, wie mit Zunahme der Koppelung auch die Schwebungsfrequenz wächst. Im Sekundärfunken treten die einzelnen Schwingungen im allgemeinen wohl deswegen nicht hervor, weil die in *II* erzeugte erste Potentialdifferenz schon die Funkenstrecke überwinden muß; F_2 darf daher nicht zu groß gewählt werden; dann wird aber durch Resonanzwirkung die Stromstärke allmählich so groß, daß die Metallteilchen auch in den Zeiten zwischen den Schwingungen stark glühen.

Fig. 3 enthält die Analyse der Funken bei Verstimmung beider Systeme — L_1, L_2, C_1 ungeändert, $C_2 = 31700$ cm. Es entspricht den Aussagen der Theorie, daß dann die Minima der Amplituden in *I* nicht vollständig null sind, wohl aber in *II*.

Fig. 4 entstand dann, wenn wieder $C_2 =$

1) Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft **5**, 320, 1907; **6**, 306, 1908; Elektrotechnische Zeitschrift 1908, S. 703.
2) Feddersen, Ostwalds Klassiker Nr. 166.
3) Müller-Pouillet, 10. Aufl., Bd. II, S. 70.
4) Feddersen, a. a. O., S. 51.

1) Diese Zeitschrift, **3**, 539, 1902.
2) a. a. O., S. 49.
3) Fig. 2—5, auf Tafel XLIV.

28100 cm war, aber statt der einfachen Nebenfunkenstrecke F eine Löschfunkenstrecke von Boas eingeschaltet wurde; dabei mußte F_1 möglichst klein gewählt werden, weil sonst der Charakter einer Stoßerregung sehr leicht verloren ging. Bei dieser Aufnahme betrug die Umdrehungszahl des Spiegels reichlich 50. — Es ist die nach einigen Schwingungen erlöschende Primärbewegung und die relativ wenig gedämpfte Sekundärschwingung zu sehen. —

Auch ist es möglich, bei dieser Anordnung die Vorgänge bei loser Koppelung ohne Rückwirkung zu untersuchen. Es ist nur L_2 genügend weit von L_1 zu entfernen und F entsprechend groß zu wählen. So läßt das Funkenbild 5a bei einem Abstande zwischen L_1 und L_2 von ca. 30 cm keine Rückwirkung mehr erkennen. Beide Kreise hatten bei dieser Aufnahme dieselbe Schwingungszeit. — Dagegen entstand Fig. 5b, wenn C_2 nicht 28100 cm, sondern 21700 cm betrug. Dadurch wurden die Schwingungszeiten entsprechend $T_1 = 5{,}75 \cdot 10^{-6}$ und $T_2 = 5{,}07 \cdot 10^{-6}$ sec. In dem Falle entstehen aber im Sekundärkreis nach den Gesetzen der Resonanz beide Perioden mit ihren Dämpfungsdekrementen, also Schwebungen. Wenn dann T_1 und T_2 und die Dekremente nicht wesentlich verschieden sind, was bei der beschriebenen Anordnung unbedingt zutrifft, entsteht nach Bjerknes[1]) eine Schwebungsfigur mit der Amplitude Null während der Minima und mit abnehmenden Maximis. In Fig. 5b zeigt nun auch der Sekundärfunke zwei Schwebungen, und zwar ist die zweite Bewegung weit schwächer als die erste. Die Zeit einer Schwebung müßte nach der Rechnung $43 \cdot 10^{-6}$ sec sein; aus der Primärschwingung ergibt sich, daß 1 mm auf den Photographien $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ sec bedeutet; demnach müßte die Schwebungsfigur ca. 13 mm lang sein; dem widerspricht die Aufnahme auch durchaus nicht. — Auf einer Platte sind sogar drei Schwebungen sichtbar, aber infolge der größeren Verstimmung ($T_2 = 4{,}6 \cdot 10^{-6}$ sec) so schwach, daß eine Reproduktion nicht gelingen wollte.

Die Versuche wurden in der physikalischen Abteilung der Königlichen Akademie in Posen ausgeführt. Herrn Professor Dr. Spies spreche ich für die freundliche Anregung und Unterstützung bei den Versuchen meinen aufrichtigen Dank aus.

1) Wied. Ann. **55**, 121, 1895.

(Eingegangen 31. Juli 1913.)

Zur Frage über elektrische Dispersion in Benzol, Toluol und Petroleum. (Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung des Herrn Linnitschenko.)

Von A. R. Colley.

In einer Abhandlung, betitelt „Zur Frage über elektrische Dispersion in Benzol, Toluol und Petroleum“[1]), werden die von N. Obolensky und mir erhaltenen Resultate von N. Linnitschenko einer scharfen Kritik unterworfen. Durch Anwendung eines von ihm vorgeschlagenen und unter Methode III dargelegten Meßverfahrens glaubt der Verfasser nachgewiesen zu haben, daß die von uns in den Dispersionsstreifen beobachteten Schwankungen der Brechungsindizes durch Messungsfehler zu erklären sind.

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß durch Anwendung der oben erwähnten Methode III die von uns erreichte Genauigkeit der Messungen zum mindesten auf das Zehnfache herabgesetzt wird, und somit die Kritik des Verfassers auf einem Mißverständnis beruht.

Obgleich sich nun dies mit wenigen Worten abtun ließe, so glaube ich doch auf die in der Abhandlung berührten Fragen näher eingehen zu müssen, da dies zur Klarstellung mancher Einzelheiten der Methode beitragen und die Ausführung ähnlicher Messungen von anderer Seite vielleicht erleichtern dürfte.

Anläßlich der Einleitung des Verfassers zu seiner Abhandlung, wo erwähnt wird, daß die Arbeit ihm von mir übertragen wurde, sehe ich mich veranlaßt, folgendes zu bemerken: Auf Ersuchen von Herrn Linnitschenko habe ich ihm vorgeschlagen, an die Ausarbeitung der Methode des kleinen Kondensators für Drahtwellen, nach einer von Coolidge[2]) angegebenen Anordnung, zu gehen. In erster Linie sollte die Formel von Coolidge experimentell geprüft werden. Es bot dies besonderes Interesse dar, weil die theoretischen Annahmen, die den Berechnungen von Coolidge zugrunde lagen, sich ziemlich weit von der Versuchsanordnung von Drude entfernten, dagegen in den von mir vorgeschlagenen Versuchsanordnungen sehr nahe verwirklicht waren. Es war daher zu erwarten, daß diese Anordnungen für die Prüfung der Formel besonders geeignet erschienen.

Die Auffindung von möglichen Dispersionsstreifen in Gasen schwebte als Endziel der Untersuchung vor und man konnte selbstverständlich nur hoffen, dieses Ziel nach Klarstellung sämtlicher Einzelheiten der Methode und bei denk-

1) Diese Zeitschr. **14**, 543, 1913.
2) Ann. d. Phys. **69**, 125, 1899.

bar größter Genauigkeit der Messungen erreichen zu können. Aus der Abhandlung des Verfassers kann ich leider nicht ersehen, wie sich derselbe noch vor den Messungen in den Flüssigkeiten von der Unbrauchbarkeit der Methode in diesen ihren feinsten Anwendungen hat überzeugen können.

Stets bereit, mit Herrn Linnitschenko über alle seine Arbeit betreffenden Fragen zu beraten, war ich leider (aus Zeitmangel) verhindert, die Entwicklung seiner Arbeit, welche im Physikalischen Institut des Warschauer Polytechnikums ausgeführt wurde, näher zu verfolgen. Es ist daher hervorzuheben, daß zwar die Methode II den Anfangsplänen der Untersuchung entspricht, daß dagegen Methode III unumschränktes Eigentum des Verfassers ist. Von diesem Teil der Arbeit habe ich erst Kenntnis genommen, nachdem die Versuche des Verfassers abgeschlossen waren.

Es soll die Methode III, welche als Grundlage der Kritik des Verfassers erscheint, in erster Linie diskutiert werden. Der Einwand, welchen Herr Linnitschenko gegen unsere Bestimmungen geltend macht, ist in seinen Hauptzügen folgenderweise kurz zu formulieren:

Wenn auch die Fehler der Brückeneinstellung bei Bestimmung der Lage des ersten Knotens in den Messungen des Verfassers + 0,2 mm nicht überschreiten (S. 550, zweite Spalte), so weist doch die Lage des ersten Knotens bei den einzelnen Versuchsreihen bedeutende Verschiebungen auf, welche in einem Bereiche von mehr als 5 mm liegen. Ohne die Gründe einer solchen Wanderung des ersten Knotens anzugeben, meint der Verfasser die Genauigkeit der Messungen dadurch zu steigern, daß er die Flüssigkeitsgrenze in den „mittleren Knoten" verlegt, welcher, wie aus Tabelle XI seiner Abhandlung zu entnehmen ist, von dem direkt bestimmten Abweichungen um mehr als 2,5 mm zeigen kann. Der Verfasser meint dann weiter, diese seine Resultate auf unsere Messungen ohne weiteres übertragen zu dürfen. Da wir aber die Methode des „mittleren Knotens" bei unseren Messungen nicht verwendet haben, und die Flüssigkeitsgrenze immer in die direkt bestimmten Knoten verlegt haben, so sind dadurch, nach Meinung des Verfassers, wegen unrichtiger Lage der Flüssigkeitsgrenze bedeutende Fehler in unsere Resultate hineingekommen, welche uns Veranlassung gegeben haben, Dispersionsstreifen da zu erblicken, wo nur zufällige Messungsfehler vorlagen. Um solche unsere Fehler zu vermeiden, ist vom Verfasser seine Methode III zur Anwendung gebracht worden.

Es soll nun untersucht werden, inwieweit die „Methode des mittleren Knotens" begründet erscheint und ob sie die bei unseren Messungen erreichte Genauigkeit zu steigern vermag.

Die Wellenlänge in Luft wird vom Verfasser durch Abmessung der Dimensionen des erregenden Systems bestimmt, dabei werden Wellenlängen erhalten, welche in sehr guter Übereinstimmung mit der Länge des erregenden Systems stehen. Unter solchen Umständen bietet die Frage, weswegen bei so genauer Übereinstimmung zwischen Wellenlänge und Dimension des erregenden Systems so bedeutende Verschiebungen des ersten Knotens auftreten können, gewisses Interesse; für die Methode des Verfassers ist aber eine bestimmte Aufklärung der Sachlage schon aus dem Grunde von der größten Bedeutung, weil daraus die Begründung der Methode III ohne weiteres zu entnehmen wäre.

Da ich in der Abhandlung des Verfassers keinerlei diesbezüglichen Hinweise gefunden habe, so möchte ich die Erklärung dieser uns wohlbekannten Erscheinung an dieser Stelle geben. Für die Lage des ersten (auch weiterer) Knoten ist unter anderem die „Verkürzung" des Wellenindikators, der Röhre, maßgebend. Die Erklärung der vom Verfasser beobachteten Verschiebungen des Knotens besteht eben darin, daß bei unvorsichtigem Experimentieren und Nichtbeachtung gewisser Versuchsbedingungen diese Verkürzung größeren Schwankungen unterworfen ist, was die Verschiebung der Knoten zu unmittelbarer Folge hat. Herr Linnitschenko kann sich durch den Versuch überzeugen, daß die Verkürzung, welche bei sehr schwachem Leuchten der Röhre ziemlich konstant ist, stark zunimmt, falls dieselbe durch größere Energiemengen zu hellerem Leuchten erregt wird, wobei für einige Röhren enorme Werte von 15 bis 20 mm zu beobachten sind. Es ist ferner leicht festzustellen, daß konstante Verkürzung auf die Dauer nur von wenigen Röhren beibehalten wird, gewöhnlich aber mit der Zeit und bei intensiver Arbeit merkliche Änderungen eintreten (wobei auch die Farbe des Leuchtens gewöhnlich in eine andere übergeht)[1]. Unerwarteterweise ist eine gute Bestätigung dieser Deutung aus den Versuchen des Verfassers zu gewinnen. In Methode I (S. 546) wird die Wellenlänge in Luft aus der Lage des ersten Knotens bestimmt. Nach Feststellung der bedeutenden Verschiebungen des ersten Knotens wäre eine solche Methode ohne weiteres zu verwerfen, dennoch zeigen die Messungen (der glatte Verlauf der Kurve), daß bei Methode I dieses Meßverfahren anscheinend berechtigt er-

1) Auf Grund der Messung der Verkürzung der Röhre kann eine Methode zur Messung der „Leitfähigkeit" (der Charakteristik) des leuchtenden Gases bei schnellen Schwingungen ausgearbeitet werden.

scheint. Es liegt offenbar eine auffallende Verschiedenheit im Verhalten des ersten Knotens in Methode I und Methode III vor, welche aber durch folgende Überlegung ungezwungen zu deuten ist. Bei Methode III wurde die Röhre mit ihren Elektroden auf die Drähte direkt aufgelegt, bei Methode I war aber die Röhre „einige Millimeter unterhalb der Drähte aufgestellt" (S. 546), ohne dieselben zu berühren, dabei war ihr Leuchten so schwach, daß nur die ersten zwei Knoten beobachtet wurden. Ist aber die Röhre in entferntere Teile des Feldes verschoben, dabei ihr Leuchten sehr schwach, so ist unter solchen Umständen die Verkürzung beliebiger Röhren konstant, was auch die feste Lage des ersten Knotens bei Methode I zur Folge hatte.

Nachdem auf diese Weise die Erscheinung in ihren Hauptzügen eine ungezwungene Erklärung erhalten hat, ist sofort einzusehen, daß die richtige Lage des Knotens diejenige ist, welche mit dem Indikator vor jeder Messung bestimmt wird.

Für zuverlässige Messungen ist nur weiter erforderlich: 1. die Wahl der Röhre mit aller Umsicht zu treffen; 2. die Erregung des Systems (das maximale Leuchten der Röhre) während der Zeit einer Messung möglichst konstant zu erhalten; 3. die Messung der Wellenlänge aus solchen zwei Einstellungen zu vermeiden, für welche das Leuchten der Röhre größere Verschiedenheit aufweist.

Es ist selbstverständlich, daß diese für genaue Messungen so wichtigen Versuchsbedingungen während der langen Periode einer Untersuchung schwerer konstant zu behalten sind, als während der kurzen Zeit einer Messung, aber auch unter solchen Umständen sind in dieser Hinsicht bessere Resultate, als sie vom Verfasser in Tabelle XI mitgeteilt sind, zu erhalten. Bei meinen Messungen in Benzol und Toluol wurde die Brückenlage des erregenden Systems in meinem Beobachtungshefte für jede Messung notiert. Es erscheint daher möglich, eine Tabelle nach Art der Tabelle XI des Verfassers zusammenzustellen.

In Tabelle I sind die Halbwellenlängen in Luft in Millimetern und die ihnen entsprechenden Werte $D = A - C$ gegeben; die Messungen sind in chronologischer Folge geordnet.

Die Verschiebungen des Knotens liegen bei meinen Messungen im Intervall von 1,3 mm, anstatt der 5,5 mm der Messungen des Verfassers. Bei näherer Betrachtung der unten angeführten Messungen (Tabelle II und III) ist zu ersehen, daß sowohl in den Versuchen des Herrn Obolensky, als auch in den meinigen, die Konstanz der Lage des ersten Knotens

Tabelle 1.

Nr.	$\frac{A}{2}$	D	Differenz
1	274,00	11,3	+ 0,4
2	264,99	10,1	— 0,8
3	259,67	10,7	— 0,2
4	254,06	10,4	— 0,5
5	257,08	11,1	+ 0,2
6	258,59	11,4	+ 0,5
7	257,73	10,9	0,0
8	261,82	11,2	+ 0,3
9	260,41	11,3	+ 0,4
10	263,30	10,2	— 0,7
11	266,27	11,0	+ 0,1
		Mittel 10,9	

während der Zeit einer Messung eine sehr gute war. Was aber die Methode III des Verfassers anbetrifft, so ist aus dem Vorhergehenden einleuchtend, daß 1. die „Methode des mittleren Knotens" jeder Grundlage entbehrt, 2. bei deren Anwendung in die Messungen bedeutende neue Fehler hineingebracht werden, welche bei unseren Messungen ausgeschlossen waren.

Eine quantitative Bestätigung dieser unserer Behauptung ist leicht auf Grund der folgenden, unten angeführten Messungen zu gewinnen. Dieselben haben auch die Bedeutung, daß sie unabhängig von der Erklärungsart der Verschiebungen des ersten Knotens die Genauigkeit der „alten" und der „neuen" Methode abzuschätzen gestatten.

Für Benzol und Petroleum sind größere Intervalle im Spektrum aufgefunden worden, wo dieselben keine Dispersion aufweisen; in solchen Teilen sind die Werte der Brechungsexponenten von der Wellenlänge unabhängig gefunden worden.

Bei den diesem Intervall angehörenden Messungen sind die Differenzen der Einzelwerte für die bei den Messungen erreichte Genauigkeit maßgebend, da aber die Messungen im ganzen Spektrum unter identischen Bedingungen ausgeführt worden sind, so ist man infolgedessen in der Lage, über die Genauigkeit der Messungen sowohl außerhalb, als auch innerhalb der Dispersionsstreifen ein zuverlässiges Urteil zu gewinnen. Die Messungen sind in den Tabellen II und III zusammengestellt, die keiner weiteren Erklärung bedürfen; es ist nur zu bemerken, daß die Größe der Brechungsexponenten aus den Lagen des ersten Knotens berechnet sind, wobei dieselben als Mittelwerte aus 10—20 Einstellungen bestimmt wurden.

Die in den Tabellen angeführten Werte beweisen, daß die Differenzen der Einzelmessungen im Bereiche von 0,2 Proz. liegen. Werden jetzt diese unsere Messungen mit den Resultaten des Verfassers verglichen, und zwar für den Teil

Tabelle II[1]).

Messungen in Benzol.

$\frac{\Lambda}{2}$	$n_{17,0}$	Differenz in Prozenten
349,68	1,5117	— 0,04
348,70	1,5119	— 0,03
346,03	1,5139	+ 0,11
342,94	1,5131	+ 0,05
340,10	1,5114	— 0,06
336,80	1,5110	— 0,09
335,18	1,5123	0,00
332,17	1,5133	+ 0,07
	Mittel 1,5123	

Tabelle III[2]).

Messungen in Petroleum.

$\frac{\Lambda}{2}$	$n_{17,0}$	Differenz in Proz.	$\frac{\Lambda}{2}$	$n_{17,0}$	Differenz in Proz.
455,61	1,4584	+ 0,13	304,39	1,4552	— 0,03
451,35	1,4568	+ 0,03	302,26	1,4561	+ 0,03
450,28	1,4578	+ 0,10	300,00	1,4561	+ 0,03
447,91	1,4581	+ 0,12	299,22	1,4554	— 0,01
442,24	1,4558	— 0,04	298,15	1,4554	— 0,01
436,04	1,4563	— 0,01	294,38	1,4557	+ 0,01
426,96	1,4546	— 0,12	290,60	1,4554	— 0,01
421,42	1,4550	— 0,10			
418,45	1,4551	— 0,09			
414,74	1,4558	— 0,04			
413,55	1,4562	— 0,01			
	Mittel 1,4564			Mittel 1,4556	

des Benzolspektrums, wo dasselbe sowohl nach Angaben des Verfassers als auch auf Grund der von mir erhaltenen Resultate keine Dispersion besitzt, so fällt es auf, unter den vom Verfasser erhaltenen Werten beispielweise folgende anzutreffen: für den ersten Knoten 1,4943, 1,5155, 1,5040, 1,5145; für den zweiten(!) 1,5174, 1,5030, 1,5169, 1,5050. Die Differenzen zwischen den Werten, von welchen jeder als Mittelwert aus hundert Bestimmungen gewonnen wurde, erreichen die Größe von fast 1,5 Proz., was übrigens aus oben angeführten Gründen nicht weiter verwunderlich ist.

Es geht somit aus diesen Betrachtungen mit voller Klarheit hervor, daß bei Anwendung der eigenartigen Methode des „mittleren Knotens" die bei unseren Messungen erreichte Genauigkeit mindestens auf das Zehnfache herabgesetzt wird.

Auf S. 554 seiner Arbeit geht der Verfasser an unsere Messungen. Auf Grund der Behauptung, daß alle unsere Resultate im Bereiche der maximalen Fehlergrenzen seiner wenig genauen Messungen liegen, werden von ihm die von uns gemessenen Dispersionsstreifen zum Verschwinden verurteilt, wir meinen aber, mit mehr Recht behaupten zu müssen, daß deren „Existenzberechtigung" durch die Einwände des Verfassers nicht im geringsten gefährdet erscheint, dagegen die Kritik des Verfassers als ein Mißverständnis zu betrachten ist.

Im Zusammenhange mit dem Inhalte des Einwandes des Verfassers kann man zu diesem Schluß auch auf folgendem, kürzerem Wege gelangen. Die Beschreibung meiner Messungen im Spektrum von Benzol und Toluol ist in meiner diesbezüglichen Publikation in folgendem Satze enthalten[1]): „Nachdem die Wellenlänge in Luft bestimmt war, und die Vorderwand des Troges in die richtige Lage gelegt, wurden die Messungen bei unveränderter Lage des Troges und der anderen Teile der Versuchsanordnung erst in Benzol, dann in Toluol oder umgekehrt vorgenommen".

Bei solchem Meßverfahren werden die Messungen durch mögliche Fehler in der Einstellung der Flüssigkeitsgrenze in identischer Weise beeinflußt. Beim Vergleich der Werte für beide Flüssigkeiten, welche bei derselben Wellenlänge in Luft und bei unveränderter Lage des Troges erhalten wurden, ist der obenerwähnte Fehler infolgedessen nicht zu berücksichtigen. Die Resultate zeigen dagegen, daß in dem Teile des Spektrums, wo für Benzol Schwankungen im Bereiche von wenigen Zehntelprozent erhalten worden sind, die Werte für Toluol die größten Differenzen aufweisen. Auch ist durch zufällige Fehler das Erscheinen von dispersionsfreien Teilen, welche durch zahlreiche getrennte Messungen festgestellt wurden, nicht zu erklären; ebensowenig das Erscheinen z. B. des „Methylstreifens", weil durch zwei unabhängige Reihen von Messungen für denselben beide Male ein identischer Verlauf festgestellt wurde.

Wie der Verfasser diese mit seiner Auffassung doch wohl unvereinbaren Tatsachen zu erklären gedenkt, ist aus seiner Abhandlung leider nicht zu entnehmen.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung der Messungen des Verfassers nach der Methode des Kondensators (Methode II) über.

Die nach dieser Methode vom Verfasser erhaltenen Resultate erregen keine Zweifel und entsprechen dem beim Beginn der Untersuchung entworfenen Plane genau. Auf Grund dieser Messungen ist folgendes zu behaupten:

1. Die Formel von Coolidge wird bei den von mir vorgeschlagenen Anordnungen, den Erwartungen gemäß, gut bestätigt. 2. Im untersuchten Intervall weisen weder Toluol noch

1) Diese Zeitschr. II, 326, 1910.
2) Diese Zeitschr. II, 435, 436, 1910.

1) Diese Zeitschr. II, 325 (2. Spalte), 1910.

Petroleum bei den Versuchsbedingungen des Verfassers merkbare Streifen auf.

Dieses Resultat erscheint mir aber durchaus nicht verwunderlich und ist durch Steigerung der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen bei Einführung einer größeren Kapazität in das erregende System zu erklären.

Daß diese Kapazität in der Tat relativ groß ist, geht daraus hervor, daß einer Länge des erregenden Systems von 170 mm eine Halbwellenlänge in Luft, im Mittel 350 mm, entspricht. Ich habe wohl Gelegenheit gehabt, den Verfasser darauf hinzuweisen, derselbe sah aber anscheinend keinen anderen Weg zur Steigerung der Genauigkeit der Messungen, als nur durch Vergrößerung der Kapazität. Genügende Genauigkeit ist von ihm zwar erreicht worden, dabei ist aber die Dämpfung so weit gestiegen, daß die zu untersuchenden Streifen nicht mehr nachzuweisen waren. Außerdem scheint, wie wir noch weiterhin sehen werden, das Funktionieren des Systems bei den Messungen des Verfassers so wenig befriedigend gewesen zu sein, daß dadurch eine zum Verschwinden der Streifen mehr als genügende Steigerung der Dämpfung eintreten konnte.

Zwar schreibt der Verfasser, daß er zu Methode II übergegangen sei, „um den Einfluß der Dämpfung zu eliminieren" (S. 548); das ist aber sowohl bei Methode I, als auch bei Methode II durchaus unmöglich, aus dem einfachen Grunde, weil ein erregendes System mit oder ohne Kondensator eine gewisse Dämpfung besitzt; ist dieselbe aus diesen oder jenen Gründen zu groß geworden, so sind die Streifen verschwunden. Was eigentlich der Verfasser mit dieser dem Sinn der Erscheinung widersprechenden Behauptung gemeint hat, ist für mich durchaus unbegreiflich geblieben.

Bei dieser Gelegenheit gestatte ich mir, einige allgemeinere Bemerkungen über Messungen in engen Dispersionsstreifen zu machen, und zwar in erster Linie das wiederholend, was ich bereits seinerzeit bei meinen Messungen in Benzol und Toluol ausdrücklich hervorgehoben habe. Es heißt da (l. c. S. 328): „Diese Resultate zeigen, wie sehr die Erscheinung bei so schmalen Streifen von der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen abhängig ist. Trotzdem die Wellen, mit welchen experimentiert wird, sehr rein und verhältnismäßig wenig gedämpft sind, ist man fast an der Grenze, wo die Streifen noch entdeckt werden können". In noch höherem Maße berührt diese Bemerkung die Messungen in Petroleum, wo die Streifen noch enger sind.

Leider ist trotz der gut ausgearbeiteten Grundlage für Messungen der zeitlichen Dämpfung dieselbe bei unseren Untersuchungen noch nicht durchgeführt worden. Die Erfahrung hat uns aber zur Beachtung gewisser Kennzeichen gebracht, nach welchen das Funktionieren des Systems als befriedigend zu bezeichnen ist. Diese sind: 1. Die Versuchsanordnung muß es ermöglichen, die Halbwellenlänge in Luft mit einer Genauigkeit von mindestens 0,1 mm zu bestimmen, was daraus gefolgert wird, daß zwei oder drei unabhängige Beobachtungsreihen (z. B. Messungen des 1. und 11., 2. und 10. Knotens) zwei Werte der Wellenlänge bestimmen, welche voneinander nicht mehr als um 0,1—0,2 mm abweichen; 2. die Abstände der Knotenlagen müssen im Bereich der Fehlergrenzen untereinander gleich sein; 3. die Anzahl der Knoten, welche bei Halbwellenlänge in Luft von 200 bis 300 mm eine genaue Bestimmung zulassen, soll bei Beobachtung mit einer mit Elektroden aufliegenden Röhre und Drahtbrücken 20 und mehr betragen; 4. die Bestimmungen der Knotenlagen in Flüssigkeiten sollen bei Mittelwerten aus 10 bis 20 Einzelmessungen Übereinstimmung im Bereiche von 0,2—0,3 mm im Mittel aufweisen. Diese Bedingungen sind bei unseren Messungen stets erfüllt gewesen (man vergleiche dazu die Reihen von Messungen in Benzol und Toluol, bezeichnet „mit Brücke", „ohne Brücke"; bei Messungen in Flüssigkeiten mit größerem Brechungsexponenten ist die entsprechende Übereinstimmung größer).

Es ist aber nicht immer leicht, selbst bei größerer Einübung diese notwendigen Bedingungen bei jeder neuen Anordnung (Induktorien, Unterbrechung usw.) zu ermitteln. Aufgefunden müssen sie aber dennoch unter allen Umständen werden, andernfalls ist bei derartigen Untersuchungen keine Aussicht auf Erfolg vorhanden. Die Schwierigkeiten in der Aufsuchung der richtigen Versuchsbedingungen beruhen darauf, daß bei Erregung der Schwingungen bei den von mir vorgeschlagenen Anordnungen der Fall der Stoßerregung vorzuliegen scheint; nur durch diesen Umstand ist zu erklären die fast volle Unabhängigkeit der Schwingungen des Systems vom Vibrator, ihre anscheinend sehr kleine Dämpfung und die Unmöglichkeit, bei richtigem Funktionieren des Systems die Welle des Vibrators auch mit geeignetem Indikator (Funken) aus mehr als zwei bis drei Knoten zu bestimmen. Mit einer Röhre ist gewöhnlich die Welle des Vibrators überhaupt nicht zu merken.

Wenn einerseits das Auffinden von schmalen Streifen gerade durch diese Eigenschaften des schwingenden Systems wegen Herabsetzung der Dämpfung bei Stoßerregung ermöglicht wird, so sind andererseits die Vorgänge im Funken, bei welchen die Stoßerregung verwirklicht wird, sehr launenhaft. Es müssen die Wahl der Koppelung

zwischen Vibrator und erregendem System, die Größe der zwei Vibratorfunken (klein), das Material und die Form der Elektroden (Messing), die Stärke des Stromes, die Eigenschaften des Induktoriums und die Unterbrechung richtig getroffen werden, und es erscheint unmöglich, dieselben ein für allemal bei verschiedenen Einrichtungen in bestimmter Weise anzugeben[1]).

Ob diese richtigen Bedingungen auch bei den Messungen des Verfassers erfüllt waren, ist schwerlich mit Sicherheit zu behaupten, da seine Resultate durch Anwendung der Methode III undurchsichtig geworden sind.

Beachtet man aber, daß die Mittelwerte der Bestimmungen des ersten Knotens in Flüssigkeit (jede aus 100 Messungen) für einige Punkte die ganz enormen Differenzen von mehr als 3 mm aufweisen, der Mittelwert solcher Differenzen (für Benzol) den Wert 0,9 mm erreicht (anstatt 0,28 mm bei meinen Messungen), so ist daraus auf die sehr wenig befriedigende Wirkungsweise der Versuchsanordnung des Verfassers zu schließen.

Diese für die Messungen des Verfassers eigentümliche Genauigkeit, wo der Knoten, wahrscheinlich durch unvorsichtiges Regulieren des Systems, in so weiten Grenzen während der Zeit einer Messung verschoben wurde, und jeder beliebige Wert des Brechungsexponenten in Grenzen von 1,5 Proz. erhalten werden konnte, ist für derartige verhältnismäßig feine Messungen durchaus nicht ausreichend, es ist daher nicht weiter verwunderlich, daß auch nach der Methode des Troges dem Verfasser es nicht gelungen ist, Andeutungen von Streifen zu finden.

Zum Schluß seiner Abhandlung gibt der Verfasser die schon oben erwähnte Berechnung der Fehlergrenzen; da dieselbe aber zu unseren Messungen in keinerlei Berührung steht, so braucht auf die Einzelheiten dieser Berechnung hier nicht näher eingegangen zu werden.

Aus den berechneten Fehlergrenzen versucht aber der Verfasser den Schluß zu ziehen, daß die Dämpfung seiner Anordnung keineswegs größer war, als bei uns.

Dieser Schluß erscheint ganz willkürlich und sein Beweis durchaus unbegreiflich, was ohne weiteres einleuchtend ist, falls man beachtet, daß die Fehlergrenzen in den Versuchen des Verfassers hauptsächlich durch Verschiebung des ersten Knotens bestimmt werden, dieselbe aber zur zeitlichen Dämpfung des Systems in keinerlei Berührung steht.

Seine Resultate stellt der Verfasser in vier Punkten zusammen. Was die drei ersten anbetrifft, so ist deren wissenschaftlicher Wert durch das Vorhergehende schon zur Genüge beleuchtet. Zum vierten Punkt aber, wo der Verfasser es schwer findet, über meine Messungen in Äthylalkohol ein Urteil zu fällen, nicht deswegen, weil er selbst hierüber keine Messungen angestellt hat, sondern vielmehr wegen der veränderlichen Konzentration des Äthylalkohols bei meinen Versuchen, habe ich zu bemerken, daß der Einfluß der Konzentration von mir eingehend untersucht und in einem besonderen Abschnitt meiner Abhandlung dargelegt wurde[1]).

Auf Grund dieser meiner Untersuchung ist es mir nicht verständlich, wieso der Verfasser durch die in meinen Versuchen vorhandenen Konzentrationsänderungen und andere mögliche Fehler Schwankungen des Brechungsexponenten bis zu 20 Proz. erklären will. Da diese in den Resultaten des Verfassers angeführten Behauptungen in der Arbeit selbst keine weitere Erklärung finden, so kann ich nicht umhin, meine Meinung zu äußern, daß so wenig begründete Hinweise zur Klärung der Frage durch ernstere Kritik wenig beitragen können.

1) Diese Zeitschr. **10**, 663, 1909.

Warschau, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 29. Juli 1913.)

1) Es eignen sich kleinere Induktorien von 5—6 cm Schlagweite, welche mit einem Wehneltunterbrecher betrieben werden. Der Platinstift des Wehneltunterbrechers besteht aus einem kurzen Draht von etwa 5—10 mm Länge und 0,3 mm Durchmesser, welcher in eine Glasröhre eingeschmolzen ist. Seine richtige Länge, auch die Stärke des Stromes (5—6 A.) muß durch Probieren gefunden werden. Größere Induktorien, betrieben mit einem Wehneltunterbrecher, geben keine Wellen, dagegen gebrauche ich z. B. jetzt ein Induktorium von Klingelfuß von 15 cm Schlagweite, betrieben mit einem schnellaufenden Rotaxunterbrecher (Strom 2—2,5 A.), dabei werden sehr gute Wellen erhalten. Bei einem Funken im Vibrator werden die weiteren Knoten viel verwaschener, was wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, daß die Stoßerregung in diesem Falle weniger vollkommen und die Dämpfung der Wellen größer geworden ist. Hell leuchtende Röhren sind gewöhnlich für genaue Messungen nicht brauchbar.

Über den Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle.

Von H. B. Keene.

In der Nummer dieser Zeitschrift vom 15. Juli ds. Js.[1]) beschreibt Herr E. Hupka einige Versuche über den Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle. Diese Versuche bestätigen teilweise gewisse Beobachtungen, die ich selbst während der letzten Monate über denselben Gegenstand gemacht habe.

1) E. Hupka, Diese Zeitschr. **14**, 623, 1913.

Läßt man ein schmales zylindrisches Röntgenstrahlenbündel unter streifender Inzidenz auf eine polierte Metallfläche fallen, so treten aus der Inzidenzseite des Metalls kleine Strahlenbündel verschiedener Intensität in großer Zahl aus; diese rufen auf einer in ihren Gang gestellten photographischen Platte ein Muster von unregelmäßigen Flecken hervor. Die Platte war mit zwei Schichten starken schwarzen Papiers bedeckt. Wenn man die Metallfläche in ihrer eigenen Ebene verschiebt, während die Richtung des primären Strahlenbündels unverändert bleibt, so ändert sich die Anordnung der Flecken.

Scharf definierte Flecken erhielt ich mit Spiegelmetall und mit Messing; dagegen zeigte eine ausgezeichnete optische Silberfläche auf Glas und ebenso eine Quecksilberoberfläche nur die allen Substanzen gemeinsame allgemeine Zerstreuung. Der Effekt hängt zweifellos mit den Kristallen in dem Metall zusammen. Eine Untersuchung der Messingoberfläche unter dem Mikroskop zeigte eine Menge gut ausgebildeter Kristalle. Beim Spiegelmetall, das zufällig eine optisch bearbeitete Oberfläche hatte, waren keine Kristalle zu sehen, vielleicht deshalb nicht, weil sie von einer beim Polieren entstandenen amorphen Schicht bedeckt waren. Bei der auf Glas niedergeschlagenen Silberfläche wird vermutlich das Korn zu fein gewesen sein, um deutlich definierte Flecken als Überlagerung über den von der zerstreuten Strahlung hervorgerufenen allgemeinen Schleier zu erzeugen.

Als ich das Röntgenstrahlenbündel normal durch ein dünnes Metallblech hindurchgehen und auf eine photographische Platte fallen ließ, die parallel zu dem Blech und 25 cm hinter diesem angeordnet war, fand ich, daß der von dem direkten Strahlenbündel erzeugte kreisrunde Fleck auf der Platte von einer großen Anzahl radialer Streifen von verschiedener Intensität umgeben war. Das Aussehen erinnerte einigermaßen an die übliche Darstellung der Sonne und ähnelte den ausgezeichneten Bildern, die Hupka seiner oben genannten Arbeit beigefügt hat. Die Länge der Streifen ist von derselben Größenordnung wie der Durchmesser des primären Strahlenbündels.

Herr Hupka fand unter Verwendung einer Platinantikathode scharf ausgeprägte Muster beim Durchgang durch dünne Bleche aus Platin und aus Gold, während bei Eisen und Aluminium der Effekt nicht vorhanden war. Es verdient bemerkt zu werden, daß meine Versuche mit einer Antikathode aus Iridium bei Eisen und Aluminium von 0,4 mm Schichtdicke ein ausgezeichnetes Muster liefern.

Ein Versuch, das Muster dadurch zu verzerren, daß ich die Eisenplatte zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagnets anordnete, lieferte ein negatives Ergebnis.

Wenn das Muster auf gewöhnliche Weise durch die Mikrokristalle im Innern des Metalls zustande kommt, so werden wir eine unregelmäßige Gruppe von Flecken und Streifen rings um das Bild des direkten Strahlenbündels erwarten. Statt dessen finden wir einen ziemlich regelmäßigen Hof radialer Streifen, welche kleine Neben-Strahlenbündel darstellen, die sämtlich um sehr nahezu denselben Winkel gedreht worden sind.

Es ist einstweilen unmöglich, irgendwie zuverlässige Schlußfolgerungen zu ziehen, solange wir nicht über erheblich mehr Material verfügen.

Universität Birmingham, 19. Juli 1913.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 23. Juli 1913.)

Ein neuer und einfacher Starkstromunterbrecher.

Von Bruno Thieme.

Zur Erzeugung der hochperiodischen Ströme für die Systeme der tönenden Funken in der drahtlosen Telegraphie werden bisher ausschließlich Wechselstromgeneratoren mit ca. 500—1000 Perioden verwendet, deren Antrieb durch Motoren vom Netz oder durch Explosionsmotoren u. a. erfolgt. Da diese Maschinen fast durchweg mit Fremderregung arbeiten, so ist der Preis der gesamten Anlage sehr hoch und bedingt fast vollkommen die großen Kosten der Sendestationen für tönende Funken. In den Versuchswerkstätten des Physikalischen Laboratorium Thieme wurde daher eine neue und einfache Methode zur Erzeugung hochperiodischer Ströme ausgearbeitet, die nunmehr insofern einen Erfolg darstellt, als sie Ströme der Frequenz 400 in der Sekunde liefert und mit regelmäßiger, einen vollkommen reinen Ton ergebender Unterbrechung arbeitet. Gerade die Erzeugung eines reinen Tons, von dem in bedeutendem Maße die Reichweite abhängt, war es, was die größten Schwierigkeiten verursachte. Die Ursachen sind jetzt hinreichend bekannt und ausgeschaltet worden, so daß die von uns gebauten Stationen für tönende Funken bei Netzanschluß an ein Elektrizitätswerk (110 oder 220 Volt Gleichstrom) mit einem Primäreffekt bis vorläufig $^1/_2$ KW. ohne die teuren hochperiodischen Umformer nur mit den wesentlich billigeren hochperiodischen Unterbrecher ausgerüstet werden. Soweit es die Patentlage gestattet, seien hier einige Mitteilungen gemacht.

In seinem wesentlichen Bestandteil bildet den Unterbrecher eine rotierende völlig glatte Messing- oder Kupferscheibe, gegen deren Rand tangential ein Kohlestab mit regulierbarem Druck angepreßt werden kann.

Nach den Randdicken und Abmessungen des Kohlestabs richtet sich die unterbrochene günstigste Stromstärke. Die Unterbrechung erfolgt bis zu 120mal in der Sekunde schon durch die immer etwas vorhandene exzentrische Scheibenbefestigung bei ca. 2000 Touren der Scheibe. Die Unterbrechung erfolgt hierbei knatternd, wobei der bei jeder Kontaktunterbrechung entstehende Lichtbogen in der Drehrichtung längs der Scheibe auseinandergerissen wird. Mit steigendem Druck und steigender Tourenzahl wird der Lichtbogen immer kürzer; bei allein steigendem Druck nimmt auch die Unterbrechungszahl bis zur Höhe der Tourenzahl ab, um dann bei weiterer Drucksteigerung plötzlich null zu werden. Eine günstigste Wirkung wird naturgemäß immer dann erzielt, wenn die Eigenschwingungen des Kohlestabs ein Vielfaches der ihm durch die Scheibe erteilten Stoßzahlen sind. Ist diese Resonanz etwas verstimmt, so wird der Ton unrein, was sich auch an den Unterbrechungskurven kenntlich macht. Mit der Tourenzahl steigert sich die Regelmäßigkeit der Unterbrechung, so daß zur Erzielung der größten Reinheit aus rein praktischen Gründen schon möglichst hohe Tourenzahlen zur Anwendung gelangen.

Der Morsetaster wird direkt in den primären Transformatorkreis gelegt. Arbeitet der Unterbrecher sauber, so nimmt der entstehende Lichtbogen momentan die Hauptspannung auf, so daß auch nicht der kleinste Funken am Morsetaster auftritt.

Das gilt für unterbrochene Stromstärken bis 15 Ampere. Die positive Kohle verbraucht sich langsam und wird etwa alle halbe Stunde einmal nachreguliert; die rotierende Scheibe bleibt während der Unterbrechung vollkommen kühl und nutzt sich nicht ab.

Für die Erzeugung der Rotationen wird unser regulierbarer $^1/_{16}$-PS. Motor verwendet, in dessen Bohrfutter die Unterbrechungsscheibe eingesetzt werden kann. Für die hohen Unterbrechungen werden besondere Unterbrecher verwendet, bei denen hohe Tourenzahlen zur Anwendung kommen und die Schwingungen durch eine besondere Vorrichtung verdoppelt werden.

Die Schwingungen wurden durch einen synchron mit dem Motor durch eine biegsame Welle verbundenen Kurvenindikator nach R. Franke aufgenommen und ergaben den aus Fig. 1 folgenden Verlauf bei 100 Unterbrechungen.

Die Schaltung des Kurvenindikators erfolgt

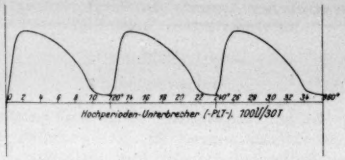


Fig. 1.

bekanntlich so, daß die Spannung über einen Momentankontakt einen Kondensator auflader, der über ein empfindliches Galvanometer seine Ladung ausgleicht. Der Galvanometerausschlag gibt die einzelnen Punkte der Kurven, wenn der Momentankontakt nacheinander auf dem ganzen Umfang der Welle stattfindet.

Bei 220 Volt Gleichstrom erfolgt die Schaltung nach Abbildung 2 derart, daß der + Pol über

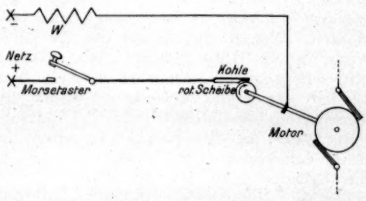


Fig. 2.

ca. 5 Ohm Widerstand mit der positiven Kohle verbunden wird, während der — Pol über die primäre Transformatorwicklung mit der rotierenden Scheibe in Verbindung steht.

Die Tourenzahl des Motors muß sehr fein regulierbar sein. Bei 10 Ampere Stromstärke nimmt der Widerstand ca. 50 Volt, der Transformator 30—60 Volt (je nach dem Widerstande auch mehr), und der Unterbrecher im Mittel 120 Volt auf. Für Stationen, die nur zeitweise senden, ist daher dieser Unterbrecher sehr gut zu verwenden (Kosten ca. 75 M., mit Antriebsmotor etwa 200 M.). Der Antriebsmotor kann natürlich auch anderweitig verwendet werden.

Da der Unterbrecher jederzeit im Laboratorium für Unterbrechungszahlen bis etwa 100/sec schnell aus einfachen Mitteln zusammenzustellen ist, so eignet sich die Erfindung auch zum Betrieb von kleinen und großen Funkeninduktorien mit starken Strömen bei direktem Anschluß an das vorhandene Starkstromnetz.

Physikalisches Laboratorium Thieme, Berlin, im Juli 1913.

(Eingegangen 22. Juli 1913)

Ein einfacher Apparat zur Registrierung der luftelektrischen Leitfähigkeit.

Von G. Kümmell.

(Mit Tafel XLV.)

Als im vergangenen Jahre der bekannte Luftschifferhauptmann Dr. Hildebrandt den Plan faßte, auf Kosten einer Schenkung, die ihm zu diesem Zwecke gemacht war, in Rostock eine „Luftwarte", d. h. ein Observatorium zur Erforschung der Atmosphäre zu gründen, betraute er mich mit der wissenschaftlichen Leitung und gab mir zugleich den Auftrag, die notwendige instrumentelle Einrichtung zu beschaffen.

Neben der Bestimmung der meteorologischen Elemente in den höheren Luftschichten mit Drachen und Fesselballon sollte es die Hauptaufgabe der Rostocker Luftwarte werden, fortlaufende Messungen der Luftelektrizität sowohl am Erdboden als auch in der Höhe auszuführen. Welche Erfolge wir mit den Messungen in der Höhe gehabt haben, darüber hoffe ich später berichten zu können, hier will ich nur einen einfachen Apparat zur Registrierung der luftelektrischen Leitfähigkeit in der Nähe des Erdbodens beschreiben, zu dessen Konstruktion mich meine Versuche geführt haben.

Für die Registrierung des luftelektrischen Potentials ist wohl der bekannte Benndorfsche Apparat weitaus am zweckmäßigsten. Die Einfachheit seiner Bedienung und die Zuverlässigkeit seiner Angaben lassen keinen Wunsch nach einem Ersatz aufkommen. Weniger praktisch erweist er sich aber, wenn es sich darum handelt, die Leitfähigkeit der Luft zu registrieren. Einmal ist seine Kapazität sehr groß, so daß darunter die Genauigkeit leidet, sodann aber nimmt die Erreichung der Ruhelage, nachdem der Stand der Nadel abgedruckt ist, sowie beim neuen Aufladen des Systems, zu lange Zeit in Anspruch, und schließlich ist auch die ganze Apparatur zu kompliziert und unübersichtlich. Ich habe deshalb versucht, auf photographischem Wege den Ausschlag eines Exnerschen Aluminiumblattelektroskops festzuhalten und das langsame Zusammenfallen der Blättchen aufzuzeichnen, woraus sich leicht die Leitfähigkeit der Luft berechnen läßt. Wie Mache erwähnt, hat schon früher L. Kann[1]) vorgeschlagen, ein Exnersches Elektroskop zur Registrierung der luftelektrischen Leitfähigkeit zu benutzen, seinen Gedanken aber praktisch niemals ausgeführt; dagegen hat Le Cadet[2]) in ähnlicher Weise hiermit das luftelektrische Potential photographisch registriert.

Meine Versuche führten zu der im folgenden beschriebenen Anordnung, die sich in der Praxis durchaus als brauchbar erwies. Ich stelle das Exnersche Elektroskop E (Fig. 1), das auf beiden Seiten mit Spiegelglas verschlossen ist, in die Bildebene eines kleinen Projektionsapparats, so daß durch die Projektionslinse bei der Beleuchtung durch eine 4kerzige Metallfadenlampe ein deutliches Bild der beiden Blättchen entworfen wird. Die Spitzen der Blättchenabbildung fallen gerade auf einen 1 mm breiten Spalt O, hinter dem durch ein Uhrwerk photographisches Papier vorübergezogen wird. Bei unveränderlichem Stand der Aluminiumblättchen müssen so zwei parallele Linien, bei langsamem Zusammenfallen derselben zwei sich asymptotisch nähernde Kurven entstehen. Die Breite des Spaltes, die Helligkeit der Projektionslampe und die Geschwindigkeit, mit der das photographische Papier bewegt wird, lassen sich in bestimmten Grenzen ändern, so daß genügend Spielraum vorhanden ist; bei gutem Wetter genügte bei starker Abblendung der Lampe und 1 mm Spaltbreite eine Geschwindigkeit des Bromsilberpapiers von 1 cm : 10 min. Zunächst wurde der Apparat geeicht, indem von 10 zu 10 Volt eine konstante Spannung angelegt wurde. Es resultierten so eine Reihe paralleler heller Linien, die verschiedenen Abstand voneinander zeigten. Durch Ausmessung ihres Abstands und Vergleichung mit der angelegten Spannung ergab sich die Eichkurve des Instruments.

Die Verwendung des Instruments zur Messung der luftelektrischen Leitfähigkeit geschieht in der Weise, daß die äußeren Metallteile des Elektroskops und der Projektionsapparat gut geerdet werden, dann wird der Träger der Aluminiumblättchen einerseits mit dem Zerstreuungsdraht, andererseits mit einem Stromschlüssel leitend verbunden, der das ganze System in regelmäßigen Zeitabschnitten auf eine bestimmte Spannung auflädt. Dieser Stromschlüssel hat das Aussehen eines Unterbrechers, wie solche bei Funkeninduktoren benutzt werden; ein Stromkreis, der von der Akkumulatorenbatterie A_1 ausgeht, führt zunächst zu einer Uhr, deren mit einem Platinstift versehener Minutenzeiger durch Berührung von auf einem isolierten Ring angebrachten Platinfedern in der Stunde fünfmal den Strom schließt, nämlich bei der vollen Stunde und 10, 20, 30, 40 Minuten später, nicht aber 50 Minuten nach Voll. So läßt sich, wie Fig. 2[1]) zeigt, die Zeit

1) L. Kann, diese Zeitschr. **2**, 621, 1901.
2) Le Cadet, C. R. **134**, 745, 1902.

1) Auf Tafel XLV.

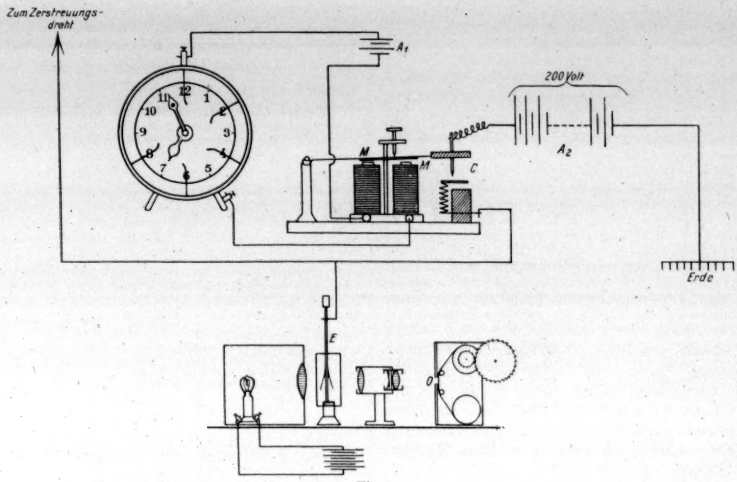


Fig. 1.

jeder Ladung sofort ablesen. Wenn die Uhr den Strom schließt, wird der Anker des Elektromagneten M angezogen und schließt seinerseits den Kontakt C, durch den zwischen der Akkumulatorenbatterie A_2, deren Spannung 200 Volt beträgt, dem Zerstreuungsdraht und dem Elektroskop leitende Verbindung bewirkt, mithin das ganze zur Messung dienende System auf 200 Volt aufgeladen wird. Der Kontakt C besteht aus einem Golddraht und einem auf einer Spiralfeder sitzenden kleinen Goldblech, die beide isoliert in Bernstein befestigt sind; das Anziehen des Ankers bewirkt beider Berührung. Ich möchte dazu bemerken, daß dieser Stromschlüssel sich bei monatelangem Betrieb ausgezeichnet bewährt hat, da die geringen Strommengen, die hindurchgehen, die Oberfläche des Goldes nicht angreifen; dagegen hatte ich bei der Verwendung von Flüssigkeiten zum Kontakt, wie Quecksilber, Glyzerin, Chlorkalziumlösung, ewig Isolationsstörungen.

Als Zerstreuungskörper dient die bekannte Anordnung: ein 1 mm starker geschwärzter Kupferdraht, der in dicken Bernsteinklötzen isoliert befestigt und in ½ m Abstand von einem geerdeten Zylinder aus Drahtnetz umgeben ist. Die Zuleitung zu dem Zerstreuungsdraht geht ebenfalls durch einen durchbohrten Bernsteinzylinder, der in der Wand des Gebäudes befestigt ist, in dem die Apparate aufgestellt sind.

Um die Arbeitsweise des ganzen Apparats zu veranschaulichen, habe ich in Fig. 2 ein Stück einer Originalphotographie beigegeben, wie sie mit demselben erhalten wurde. Die aufgezeichneten Kurven verdeutlichen den Gang der luftelektrischen Leitfähigkeit an einem schönen trockenen Sommernachmittag, am 16. Juni d. J. Um zwei Zeitpunkte herauszunehmen, so war um 2 h 1 min der Abstand der Blättchen 44,7 mm entsprechend einer Spannung von 198 Volt, nach 9 min, nachdem der Zerstreuungsdraht einen Teil seiner Ladung abgegeben hatte, noch 26,6 mm entsprechend 124 Volt. Die Kapazität des Zerstreuungsdrahts ist 72 cm, die der inneren Teile, Elektroskop und Zuleitungsdrähte, 5 cm. Da der Draht positiv geladen war, ergibt sich nach der bekannten Formel:

$$\lambda = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{Z+C}{Z} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{V_o}{V_t}; \quad \lambda_- = 0{,}74 \cdot 10^{-4}.$$

Eine Stunde später war um 3 h 1 min der Abstand der Blättchen 43,1 mm, entsprechend 192 Volt, um 3 h 10 min 26,1 mm = 122 Volt; daraus

$$\lambda_- = 0{,}72 \cdot 10^{-4},$$

λ_+ wurde stets mehrmals am Tage wenn registriert wurde, gleichzeitig mit dem Gerdienschen Apparat gemessen, da $\frac{\lambda_+}{\lambda_-}$ sich im allgemeinen nur wenig ändert, genügen ein paar Bestimmungen zur Feststellung dieses Verhältnisses. Zur Zeit der Beobachtungen war das Verhältnis

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = 1{,}12,$$

hieraus ergibt sich $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ im ersten Fall $= 1{,}57 \cdot 10^{-4}$, im zweiten Fall $= 1{,}53 \cdot 10^{-4}$.

Der beschriebene Apparat kann natürlich auch zur Registrierung des luftelektrischen Potentials verwendet werden, dann fällt Kontakt-Uhr, Stromschlüssel und Ladebatterie fort und das Elektrometer wird direkt mit dem Kollektor verbunden.

Rostock i. M., Rostocker Luftwarte, Ende Juli 1913.

(Eingegangen 29. Juli 1913.)

PHYSIKALISCHE TECHNIK.

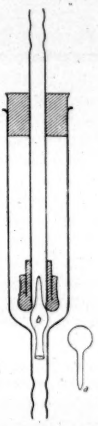
Notiz über ein Rückschlagventil.

Von Eva v. Bahr.

Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, einige im Handel käufliche Rückschlagventile auszuprobieren. Keines von diesen hat indessen dieselbe Zuverlässigkeit gezeigt, wie ein von mir seit Jahren gebrauchtes Modell, und da dieses außerdem den Vorteil hat, sehr leicht herstellbar zu sein, scheint mir eine kurze Notiz hierüber von Nutzen.

Das von mir gebrauchte Ventil unterscheidet sich nur wenig von einem älteren, auch im Handel vorkommenden Modell von Bölsing[1]), bei dem eine geschliffene Glasplatte gegen einen Gummischlauch durch das Wasser gedrückt wird. Hauptsächlich um ein Ventil leichter selbst herstellen zu können, hat Prof. K. Ångström einmal die Platte durch einen kleinen Glaskörper von der aus Fig. a ersichtlichen Gestalt ersetzt. In dieser Form hat sich das Ventil indessen nicht als ganz zuverlässig gezeigt. Ich habe daher den Glaskörper in der Weise abgeändert, daß die Berührungsfläche zwischen Schlauch und Glaskörper größer wurde, und zwar hat sich die in Fig. b dargestellte Form als geeignetste erwiesen.

1) Bölsing, Zeitschr. f. ang. Chem. 1899, p. 711.



Die Figur gibt eine schematische Darstellung des fertigen Ventils.

Berlin, Juli 1913.

(Eingegangen 18. Juli 1913.)

BESPRECHUNGEN.

Taschenbuch für Mathematiker und Physiker. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von Felix Auerbach und Rudolf Rothe. Mit einem Bildnis Friedrich Kohlrauschs. 3. Jahrgang 1913. kl. 8. X u. 463 S. mit 44 Textfiguren. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1913. Gebunden M. 6.—

Zweifellos ist dies Taschenbuch ein sehr schätzenswertes Hilfsmittel für Schreibtisch und Laboratorium, nur ist es beim Zurhandnehmen des neuen Jahrgangs etwas schwer, herauszufinden, was denn nun, von dem schönen bis Ende 1914 reichenden Kalender abgesehen, eigentlich neu hinzugekommen ist, und was schon in den früheren Bänden vorhanden war. Denn abgesehen von den Spezialartikeln wie „Friedrich Kohlrausch", „Energiequantum und Wirkungsquantum" (Sommerfeld), „Niedere Geodäsie" (P. Gast) und einem ausgezeichnet für Physikerbedürfnisse verfaßten Abriß „Grundzüge der Kristallographie" (L. Milch) ist die Darstellung des in jedem Jahrgang gebrachten Inhalts zum Teil sehr verändert (die Mathematik ist erheblich konzentrierter gegeben), so daß man beim raschen Gebrauch eventuell nicht weiß, in welchem Bande man nachzusehen hat. Wenn es gelingt, diesem Umstande durch geeignete Bezeichnungen und Hinweise bei den einzelnen Kapiteln Rechnung zu tragen, so dürfte das Buch die Entwicklung erleben, die dem Unternehmen an sich zu wünschen ist. H. Hörig.

Prace matematyczno-fizyczne Tom XXIV Warszawa 1913. (Mathematisch-physikalische Abhandlungen. Bd. XXIV. Warschau 1913. Witkowski-Festschrift, Tl. I.)

Im Jahre 1913 sollte in der Krakauer Universität das 25 jährige Jubiläum der akademisch-physikalische Lehrtätigkeit A. W. Witkowskis gefeiert werden. Die polnischen Physiker bereiteten ein schönes und nützliches Jubiläumsgeschenk vor: einen Sammelband von Monographien, in denen der heutige Stand verschiedener physikalischer Probleme dargestellt wäre. Jeder Teilnehmer sollte nach freier Wahl darüber berichten, was ihm selber am nächsten lag, worin er selbständig gearbeitet und mitgewirkt hatte. Bald stellte sich heraus, daß die eingesandten Abhandlungen nicht einen, sondern mindestens zwei stattliche Bände ausfüllen können. Bevor jedoch der erste Band erschienen ist, wurde plötzlich A. W. Witkowski den Lebenden und der Wissenschaft entrissen († 21. I. 1913). Seinem Andenken sind nun die beiden Bände (Bd. XXIV und XXV) der von S. Dickstein in Warschau herausgegebenen „Abhandlungen" gewidmet.

Bd. XXIV bringt ein Bildnis des Verstorbenen und umfaßt auf 442 Seiten acht Abhandlungen.

W. Natanson schreibt über „Die Grundsätze der Strahlungstheorie". Die thermodynamischen und elektromagnetischen Voraussetzungen der Theorie, das Kirchhoffsche, Stefansche und Wiensche Gesetz, die Theorien von Planck, Jeans und Einstein werden ausführlich erörtert und mit kritischen Bemerkungen versehen. Als besonders interessant mögen die Abschnitte IV und V hervorgehoben werden, in denen einerseits die Equipartition der Energie und die Rayleighsche Strahlungsformel, anderseits die der Planckschen Theorie zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen behandelt werden. Die vom Verfasser erörterte Betrachtung der beiden möglichen Grenzfälle der Energieverteilung von n-Elementen unter N-Rezipienten, in denen einmal ein reichlicher Energievorrat nach dem Maxwellschen Gesetze, das andere Mal ein spärlicher Vorrat nach dem Planckschen Gesetze zur Verteilung kommt, ist den Lesern dieser Zeitschrift aus einer Übersetzung seiner Abhandlung bekannt.

T. Godlewski gibt einen Bericht über die „radioaktiven Eigenschaften des Aktiniums". Der Verfasser bespricht die Methoden der Herstellung der Aktiniumpräparate, die Theorie der radioaktiven Umwandlungen innerhalb der *Ac*-Reihe, die Natur der emittierten Strahlung und das Verhältnis des Aktiniums zu anderen radioaktiven Substanzen.

Der „Theorie der festen Dielektrika" ist die Abhandlung von C. Bialobrzeski gewidmet. Der Verfasser sucht die in festen Dielektricis beobachteten Anomalien theoretisch zu bewältigen, indem er die Maxwellsche Theorie der lamellaren Struktur mit der Ionentheorie kombiniert und an einem einfachen schematischen Beispiele die Aufgabe rechnerisch ausführt.

Mit den „elektrischen Eigenschaften der *Al*-Legierungen" befaßt sich in einer sehr umfangreichen Monographie W. Broniewski. Der Entwicklung der heutzutage so wichtigen „Kalorimetrie im Bereiche niedriger Temperaturen" ist das Studium von T. Estreicher gewidmet. Z. Thullie bespricht in dem Artikel „Das molekulare Feld und seine Bedeutung für die Theorie des Magnetismus und für die Optik" die von Langevin, Weiß und Ritz aufgestellten Theorien.

Mit der „Abhängigkeit der optischen Eigenschaften gemischter Kristalle von den optischen Konstanten der Komponenten und von ihrem Mischungsverhältnis" beschäftigt sich St. Kreutz. Der Verfasser bespricht sowohl die Theorie des regelmäßigen Zusammenwachsens (E. Mallard), wie auch die der festen Lösung (F. Pockels) und vergleicht an der Hand des von Lavenir gesammelten und des eigenen Beobachtungsmaterials die Folgerungen beider Theorien mit der Erfahrung.

Der „Dispersion und Extinktion des Lichtes in Metallen" widmet K. Zakrzewski ein Studium, in welchem die experimentellen Methoden und Schwierigkeiten der Messung optischer Konstanten der Metalle dargestellt und ihre Verwendbarkeit für die Theorie (Theorien von Drude und Lorentz) erörtert werden.

Die letzte Abhandlung berührt ein physiologisches Problem. N. Cybulski berichtet über die Resultate seiner vieljährigen Studien der „tierischen Elektrizität" und beschreibt die an seinem künstlichen Modell des Muskels beobachteten Erscheinungen.

S. Loria.

W. Makower and H. Geiger, Practical Measurements in Radio-Activity. gr. 8. IX u. 151 S. mit 61 Abbildungen. London, Longmans, Green and Co. 1912. sh. 5.— net.

Das vorliegende kleine Werk gibt eine praktische Anleitung für die bei radioaktiven Untersuchungen in Betracht kommenden physikalischen und chemischen Arbeitsmethoden.

Die beiden ersten Kapitel enthalten die Beschreibung des Quadrantelektrometers und der gebräuchlichen Elektroskoptypen, die Art ihrer Justierung und die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln. Daran schließt sich ein Abschnitt über Ionisation und über die Bestimmung der Geschwindigkeit sowie des Verhältnisses der Ladung zur Masse der Kathodenstrahlen aus der elektrischen und magnetischen Ablenkung.

Die folgenden vier Kapitel behandeln die für die α-, β- und γ-Strahlen charakteristischen Vorgänge, die Erscheinungen des Rückstoßes und die darauf beruhende Konzentration des aktiven Niederschlages und endlich die Gesetze der radioaktiven Umwandlungen angewendet auf die verschiedenen Zerfallsprodukte der radioaktiven Reihen. Der gerade jetzt sehr aktuellen Frage der Standardmessungen und der Herstellung von Standardpräparaten ist ein eigener kurzer Abschnitt gewidmet.

Das letzte Kapitel gibt eine sehr klare Darstellung der für die einzelnen Zerfallsprodukte anwendbaren Trennungsmethoden. Den Schluß des Buches bilden mehrere sehr wertvolle Tabellen, die alle wichtigen radioaktiven Konstanten enthalten, wie Zahl der α-Teilchen pro Gramm *Ra*, e/m für langsame β-Strahlen, Wärmeentwicklung von 1 g *Ra*, Reichweite und Geschwindigkeit aller α-Strahlen bei 0^0 und 15^0 C, ferner alle Zerfallskonstanten.

Außerdem sind noch spezielle Tabellen für die Abklingung der Radiumemanation, des aktiven Niederschlags des Radiums, des Thoriums und des Aktiniums zusammengestellt. Ein übersichtliches Sachregister ermöglicht eine rasche Orientierung.

Das Buch ist einerseits als Leitfaden für ein radioaktives Praktikum, anderseits als Hilfsmittel bei wissenschaftlichen Untersuchungen von größ-

tem Wert. Es ist das erste radioaktive Werk dieser Art und die reiche praktische Erfahrung seiner Verfasser, die in so außerordentlich klarer und anschaulicher Darstellung dem Leser zur Verfügung gestellt wird, sichert ihm die Verbreitung, die ihm gebührt. Meitner.

K. Jellinek, Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen, unter besonderer Berücksichtigung der Strahlungs- und Quantenlehre sowie des Nernstschen Theorems gr. 8. XIV u. 844 S. mit 221 Abbildungen im Text und 104 Tabellen. Leipzig, S. Hirzel. 1913. M. 30.—, gebunden M. 32,50

Die im Titel genannten Themen gehören infolge der neueren Entwicklung der physikalischen Chemie aufs engste miteinander zusammen. Es ist bewundernswert, wie klar und anschaulich, mit Berücksichtigung der neuesten Arbeiten, uns der Verfasser ein Bild von dieser modernsten Entwicklung gibt. Die Grundgedanken vieler Originalarbeiten werden noch deutlicher als in diesen selbst hervorgehoben, Literatur ist reichlich zitiert, und neben den theoretischen Darlegungen kommt auch die Beschreibung der experimentellen Methoden nicht zu kurz. Der Inhalt gliedert sich in Statik der Gasreaktionen, Kinetik derselben, Elektrochemie und Photochemie der Gasreaktionen. Das Buch bietet für den Forscher eine wertvolle Ergänzung von Werken allgemeineren Inhalts, wie etwa der Nernstschen theoretischen Chemie. Dasselbe kann aufs lebhafteste empfohlen werden M. Reinganum.

W. Nernst, Traité de Chimie Générale. Ouvrage traduit sur la 6e édition allemande par A. Corvisy. Deuxième Partie: Transformations de la Matière et de l'Energie. Lex. 8°. 422 S. Paris, A. Hermann et fils. 1912. Fr. 10.—

Wenn auch die Leser dieser Zeitschrift zweifellos die Originalausgabe bevorzugen werden, so sei doch das Erscheinen der französischen Ausgabe als ein Zeichen für den Wert und die allseitige Wertschätzung des Werkes erwähnt. Iklé.

Harry C. Jones, Trattato di Chimico-Fisica. Traduzione Italiana con Note del Dott. Michele Giua. Con prefazione del Prof. Ettore Molinari e con 81 incisioni nel testo. Lex. 8°. XX u. 611 S. Milano, Ulrico Hoepli. 1913. L 12.—

Die italienische Ausgabe, die nach der letzten (4.) Auflage des Originals besorgt worden ist, dürfte für die Leser dieser Zeitschrift nur insoweit Interesse haben, als ihnen die Lektüre des Italienischen etwa leichter fällt als die des Englischen. Der Übersetzer hat einige kurze Zusätze beigesteuert, in denen er die neuesten Fortschritte auf diesem Gebiete berücksichtigt hat. Iklé.

Richard Zsigmondy, Kolloidchemie. Ein Lehrbuch. gr. 8. XI u. 294 Seiten mit 37 Abbildungen im Text. Leipzig, Otto Spamer. 1912. M. 15.—, gebunden M. 17.—

Von den Energieformen, deren Wechselwirkung mit der chemischen Energie die Aufmerksamkeit der Wissenschaft erregt hat, kamen bislang nur die thermische, die elektrische und die strahlende Energie in Betracht, und so entstanden als Grenz- oder besser vielleicht als Zwischengebiete zwischen Physik und Chemie die Thermochemie, die Elektrochemie und die Photochemie. Neben diese altbekannten Zwischengebiete ist, in rascher Entwicklung herangewachsen, ein neues Zwischengebiet, die Kolloidchemie, getreten, das durch die Beziehungen zwischen der chemischen Energie und der Oberflächen- oder Grenzflächenenergie charakterisiert ist. Die kolloidchemischen Vorgänge, die bei der relativen Kleinheit der mit der Flächeneinheit verbundenen Energie nur dann erhebliche Bedeutung gewinnen, wenn die Grenzfläche sehr groß ist, spielen in Wissenschaft und Praxis eine ganz außerordentliche Rolle. Sind doch, um nur einige wenige Beispiele anzuführen, die lebenden Organismen gerade in ihren wesentlichen Bestandteilen, den Eiweißarten z. B., kolloidale Komplexe, und so wichtige Industrien, wie die Tonindustrie und die Seifenindustrie, eine der Wissenschaft so unentbehrliche Kunst wie die Photographie, sind nichts anderes als angewandte Kolloidchemie.

Dieser großen Bedeutung entspricht die wissenschaftliche Entwicklung der Kolloidchemie bisher noch nicht. Die wenigen Jahre, die seit der Inangriffnahme der kolloidchemischen Probleme auf genügend breiter Grundlage vergangen sind, haben die große Fülle von Einzeltatsachen noch nicht theoretisch zu meistern gelehrt. Allerdings spielen in der kolloidchemischen Originalliteratur Betrachtungen über die Systematik der kolloidalen Systeme eine verhältnismäßig große Rolle, aber Zsigmondy verhält sich diesen Betrachtungen gegenüber — wie der Referent meint, mit vollem Rechte — ziemlich ablehnend, weil ihnen eine ausreichende experimentelle Grundlage fehlt. Ferner erschwert die Verschiedenartigkeit der kolloidalen Systeme und die Mannigfaltigkeit ihrer Erscheinungsformen die Verallgemeinerung von Erfahrungen, die an einem einzelnen Systeme gewonnen sind. „Die Bedeutung derartiger Verallgemeinerungen, sagt Zsigmondy, steht außer Zweifel; die korrekte Verallgemeinerung stellt aber hohe Anforderungen an das Taktgefühl und die Selbstkritik des Naturforschers. Nicht leicht ist man so sehr der Gefahr ausgesetzt, durch Verallgemeinerung den Tatsachen Gewalt anzutun, ja unbewußt die Unwahrheit zu verkünden, als auf dem Gebiete der Kolloidchemie, die eine große Anzahl von Systemen zu behandeln hat, deren individuelle Eigenart nicht immer genügend berücksichtigt wird, vielleicht auch nicht genügend bekannt ist". In der in diesen Worten ausgedrückten Überzeugung wich Zsigmondy von der in anderen Lehrbüchern, wie dem von Wo. Ostwald oder von Cassuto, gewählten Darstellungsform ab und legte das Hauptgewicht auf die genaue Beschreibung der individuellen kolloidchemischen Systeme; „dabei fand sich, bemerkt Zsigmondy, reichlich Gelegenheit, auf Tatsachen oder Forschungen von allgemeinerer Bedeutung bei jenen Kolloiden hinzuweisen, an welchen diese Tatsachen entdeckt, an welchen die betreffenden Untersuchungen angestellt worden sind".

Der in vier Unterkapitel (Einleitung, Systematik, Eigenschaften der Kolloide, Theorie) zerfallende allgemeine Teil umfaßt daher von den 294 Seiten des

ganzen Buches nur etwa 90 Seiten. Den anorganischen Kolloiden sind etwa 120, den vielleicht etwas kurz behandelten organischen Kolloiden etwa 50 Seiten gewidmet. Den Rest bilden ein Anhang „spezielle Beschreibung der chemischen Natur einiger Farbstoffe" sowie ein sorgfältig bearbeitetes, ausführliches Namen- und Sachregister. Die Darstellung ist klar, übersichtlich und korrekt. Das Buch eignet sich nicht nur für die Spezialisten — diese werden es wohl sämtlich als unentbehrlich bereits in Händen haben —, sondern wird auch den Nichtspezialisten als zuverlässiges, die experimentellen Tatsachen in den Vordergrund stellendes Nachschlagewerk vorzügliche Dienste leisten.

Werner Mecklenburg.

P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie. gr. 8. VIII u. 127 Seiten mit 12 Abbildungen im Text und auf 2 Tafeln. Dresden, Theodor Steinkopff. 1911. Geh. 4 M.

Die Aufgabe des Naturforschers ist eine doppelte: erstens soll er sich selbst nach besten Kräften Klarheit über das ihm vorliegende Problem zu verschaffen suchen, und wenn ihm dies gelungen ist, soll er zweitens die Ergebnisse seiner Untersuchungen seinen Fachgenossen in einer möglichst leicht verständlichen Form und an allgemein zugänglicher Stelle darlegen. Erfolg, und zwar nicht nur den subjektiven Erfolg, der in der Anerkennung der Arbeit durch Mitstrebende liegt, sondern auch den — wertvolleren — objektiven Erfolg, der ganz allgemein „Förderung der Wissenschaft" heißt, kann im allgemeinen nur der Autor davontragen, der beide Aufgaben gleichzeitig erfüllt, es müßte denn, wenn die erste Aufgabe erfüllt ist, ein anderer, gewissermaßen zur Ergänzung, die zweite Aufgabe erfüllen, ein Fall, der zwar selten ist, aber doch zuweilen vorkommt.

Herr v. Weimarn ist wegen der Schwierigkeiten, die die Lektüre seiner recht zahlreichen Veröffentlichungen dem Verständnisse bieten, ein bei vielen Kolloidchemikern wenig beliebter Schriftsteller, der die erste der beiden oben genannten Aufgaben oft, wie es scheint, wohl gut gelöst hat, dem aber der richtige Begriff von der Wichtigkeit, ja Unentbehrlichkeit der Lösung der zweiten Aufgabe — obwohl er, ein Russe, seine Arbeiten durch Veröffentlichung in deutscher Sprache der internationalen Wissenschaft zugänglich zu machen sich bemüht — doch in hohem Maße fehlt. Immerhin aber muß der Referent zugeben, daß die vorliegende Schrift von den ihm bekannt gewordenen Veröffentlichungen ihres Autors vielleicht die am wenigsten unklare ist und sich daher wohl noch am besten von allen zur Einführung in die Gedankengänge des Verfassers eignen dürfte.

Über Wesen und Inhalt der „Grundzüge der Dispersoidchemie" ist folgendes zu sagen: Es handelt sich bei dem Buche nicht etwa um ein Lehrbuch, in dem die von der Wissenschaft bisher erkannten Grundbegriffe der Lehre von den dispersen Systemen dargelegt werden, sondern um eine Schrift, in der der Verfasser eine Übersicht über die von ihm erhaltenen Resultate zu geben sucht. Den Kernpunkt der v. Weimarnschen Lehre, in der eine wohl schon von vielen Autoren unabhängig von v. Weimarn konzipierte Idee in den Mittelpunkt gestellt und somit besonders betont ist, bildet der Satz, daß die in Form amorpher Niederschläge oder als Trübungen oder als kolloidale Lösungen auftretenden Komplexe, wie z. B. Chlorsilber oder kalt gefälltes Baryumsulfat, tatsächlich nicht amorph, sondern kryptokristallinisch seien. Für die Richtigkeit dieses Satzes, an der auch der Referent im allgemeinen nicht zweifeln möchte, führt er eine Reihe von Beweisen an; der interessante und wohl einwandfreie Beweis, den Tammann für die Kristallinität des amorphen Jodsilbers erbracht hat (Ztschr. f. physik. Chem. **75**, 740, 1911), scheint ihm entgangen zu sein oder war zur Zeit der Abfassung des Buches noch nicht veröffentlicht worden. Weiter behandelt der Verfasser die Ergebnisse seiner interessanten, wenn auch wohl hinsichtlich ihrer allgemeinen Bedeutung von mancher Seite überschätzten Untersuchungen über die Darstellung und die Stabilität disperser Systeme, die ihn zur Darstellung kolloidaler Lösungen von Eis und anderen bisher ihres großen Kristallisationsvermögens halber nicht in kolloidaler Form erhaltener Stoffe geführt haben.

Es ist schade, daß v. Weimarns Arbeiten der Lektüre so große Schwierigkeiten entgegensetzen. Der Verfasser würde mehr Anerkennung finden und der Wissenschaft mehr nützen, wenn er größeren Wert auf kurze, knappe und vor allen Dingen klare Darstellung legen und die experimentellen Grundlagen seiner Theorie besser herausarbeiten und mehr in den Vordergrund stellen würde.

Werner Mecklenburg.

C. Runge u. F. Emde, Rechnungsformular zur Zerlegung einer empirisch gegebenen periodischen Funktion in Sinuswellen. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1913.

C. Runge, Erläuterung des Rechnungsformulars zur Zerlegung einer empirisch gegebenen periodischen Funktion in Sinuswellen. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1913.

Für den praktischen Rechner ist wohl diejenige Darstellung der harmonischen Analyse die geeignetste, welche die vollständige Zerlegung einer gegebenen periodischen Funktion mit einem Mindestaufwand an rechnerischer Arbeit sicher auszuführen gestattet. Wer einer solchen Darstellung bedarf, dem können das obengenannte Rechnungsformular und seine Erläuterung aufs wärmste empfohlen werden.

Das gebrauchsfertige Formular ist für die Zerlegung einer periodischen Funktion aus 12 oder 24 gegebenen äquidistanten Funktionswerten eingerichtet und enthält sämtliche zur vollständigen Durchführung der harmonischen Analyse notwendigen Rechnungsoperationen einschließlich der Proben.

In der Erläuterung des Rechnungsformulars wird der Gang der Rechnung bei der Zerlegung einer gegebenen Funktion in Sinuswellen nebst der Umkehrung: Berechnung der äquidistanten Funktionswerte aus gegebenen Koeffizienten an Beispielen in leichtverständlicher Weise dargelegt. E. A. Ansel.

A. Galle, Mathematische Instrumente. (Mathematisch-physikalische Schriften für Ingenieure und Studierende, XV, herausgegeben von E. Jahnke.) gr. 8. VI u. 187 S. mit 86 Abbildungen. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1912. M. 4.80

Jeder, der einen mathematischen Apparat gebraucht — gerade der Physiker kommt häufig in die Lage — wird das Bedürfnis haben, sich über die Konstruktionsprinzipien desselben klar zu werden. Diese Kenntnis muß er sich sogar verschaffen, wenn er sich über die erreichbare Genauigkeit und über die Anwendungsmöglichkeiten des Apparats orientieren will. Bisher waren die Beschreibungen der Apparate zerstreut und teilweise schwer aufzufinden. Nur zwei zusammenfassende deutsche Abhandlungen gab es; die eine ist der Encyklopädieartikel von Mehmke, der aber nur eine Übersicht über die Rechenapparate enthält; die andere ist der von Dyck zusammengestellte Katalog math. Instrumente, der 1892/3 erschien und daher natürlich sehr viele der neueren Instrumente nicht enthält. Neuerdings ist dann Le calcul mécanique von E. Jacob erschienen, ein Buch, das sich mehr als das vorliegende mit technischen Einzelheiten beschäftigt, auf die Galle meist nur, soweit es für Fehlerbetrachtungen nötig ist, eingeht, während er vielfach sich damit begnügt, die dem Instrument zugrunde liegende Idee darzustellen. Das Buch füllt in der deutschen Fachliteratur also wirklich eine Lücke aus.

Beginnend mit einer ausführlichen Besprechung der logarithmischen Rechenstäbe und ihrer Verwendung werden weiter kurz die Haupttypen der gebräuchlichen neueren Rechenmaschinen besprochen, wie Burkhardt, Mercedes-Euklid, Gauß, Brunsviga, Selling, Steiger-Egli und die Differenzenmaschine von Peters-Hamann; vermißt habe ich eine etwas ausführlichere Besprechung der Additionsmaschine mit Tasten, die doch von allen Maschinen, sei es als Registrierkasse in Läden, sei es in etwas anderer Form in Banken und Sparkassen am häufigsten von allen Rechenmaschinen benutzt wird. Kap. 3 bespricht die kinematischen Grundlagen verschiedener Integrationsmechanismen (Fig. 22 mit der eckigen Ellipse ist aber unmöglich), insbesondere wird die Meßrolle besprochen, auf deren Verwendung bei stetigen Rechenapparaten (Hamann, Hele-Shaw) dann das folgende Kapitel eingeht. Weiter werden kurz die für die Praxis ziemlich wertlosen Differentiatoren (Rollen-, Scheiben- und Rollen-Kugelmechanismen) und die Apparate behandelt, die dazu dienen, die Längen von Kurven auszumessen. Sodann folgt eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Planimeter. Fast alle bekannt gewordenen Konstruktionen werden hier kurz besprochen oder doch wenigstens erwähnt. Meinem Empfinden nach macht sich in diesem Kapitel bisweilen ein Mangel an Figuren geltend. Die besprochenen Apparate hätten wenigstens schematisch dargestellt werden sollen. So ist die Beschreibung gerade einiger der nicht so allgemein bekannten stellenweise sehr schwer verständlich. In Kap. VIII sind die harmonischen Analysatoren besprochen; von bekannteren Apparaten ist hier der Analysator von Mader und das in vielen Fällen sicher gut brauchbare Richtungslineal von v. Sanden nicht erwähnt. Das Schlußkapitel endlich beschäftigt sich mit den Integratoren, d. h. den Apparaten, die Integralkurven zu gegebenen Kurven oder zu gewissen Differentialgleichungen gehörende Kurven zeichnen. Behandelt sind hier der bekannte Apparat von Abdank-Abakanowitz für Quadraturen, der von Pascal und der von Jacob für Riccatische und Abelsche Differentialgleichungen. (Beim Integrator von Pascal behält übrigens nicht, wie S. 163 gesagt wird, bei festgehaltenem Differentialwagen „die Rollenebene ihre Richtung", sondern ändert dieselbe fortwährend, so daß nicht „der Integrierstift eine gegen die Abszissenachse um den Winkel φ geneigte Gerade" beschreibt, sondern eine Exponentialkurve, wie übrigens aus den Ausführungen auf S. 165 auch hervorgeht.) Eine Literaturzusammenstellung und ein Register erhöhen die Brauchbarkeit des Buches.

Das Buch, das in der bekannten Ausstattung der Jahnkeschen Sammlung erschienen ist, kann nur empfohlen werden.

F. A. Willers.

L. Michaelis, Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker. gr. 8. VII u. 253 S. mit 96 Textfiguren. Berlin, Julius Springer. 1912. M. 7.—, geb. M. 7.80

Auf kleinem Raume wird meisterhaft und, man möchte fast sagen in breiter Darstellung, eine Einführung in die höhere Mathematik mit einer Reihe vorzüglich gewählter Beispiele gegeben, die hauptsächlich der Thermodynamik und physikalischen Chemie entnommen sind. So dringt der Verfasser im Kapitel über Differentialgleichungen bis zum Nernstschen Wärmetheorem vor. Auffallen muß, daß eigentliche biologische Beispiele in dem Werkchen gar nicht behandelt werden. Dies liegt vielleicht daran, daß in Deutschland die Anwendung der Wahrscheinlichkeitslehre auf die Variationen der Arten etwas im Hintergrunde steht. Da aber der Biologe auf alle Fälle gründlicher physikalisch-chemischer Kenntnisse bedarf, so kann das Werkchen ihm wie dem Chemiker, wie überhaupt jedem Naturwissenschaftler, nicht warm genug empfohlen werden.

M. Reinganum.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für Mathematik an der Technischen Hochschule Zürich Dr. Gustav Dumas zum a. o. Professor an der Ingenieurhochschule Lausanne, der Privatdozent für physikalische Chemie an der Universität Königsberg i. Pr. Dr. R. Löwenstein zum Kustos des chemischen Museums der Technischen Hochschule Berlin.

Berufen: Der a. o. Professor für Chemie an der Universität München Dr. Otto Dimroth zum ord. Professor an die Universität Greifswald (als Nachfolger von K. v. Auwers).

Gestorben: Der ehemalige Professor für anorganische und technische Chemie an der Universität Bern Dr. A. Rossel, der ehemalige a. o. Professor für Mathematik an der Universität Straßburg Dr. Georg Roth, der frühere Professor für elektrische Maßsysteme an der Universität Berlin Geheimer Regierungsrat Dr. H. Aron (der Erfinder des Aronschen Elektrizitätszählers), der a. o. Professor für theoretische Physik an der Universität Heidelberg Dr. Friedrich Pockels, der Dozent für analytische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen Prof. H. Cloeren.

Gesuche.

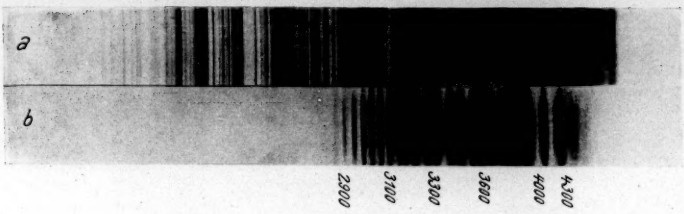
Physiker,

Dr. phil., **sucht** Stellung. Offerten erbeten unter **S. H. 403** an den Verlag dieser Zeitschrift.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. Hans Busch in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Fig. 3a.

Schwefelfluoreszenzspektrum 3 Mal linear vergrößert.

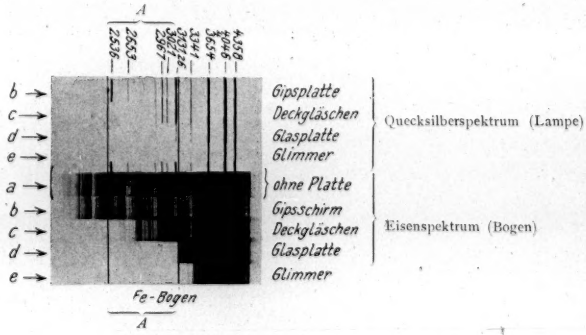


a) Spektrum des zur Anregung benutzten Eisenbogens. *b*) Spektrum des fluoreszierenden Schwefeldampfes.

Fig. 3b.

Anregungsgebiet für Schwefelfluoreszenz.

Fluoreszenzerregung von Schwefeldampf durch verschiedene Platten. Gleiche Expositionszeit. Auszug 4.5.



A = Anregungsgebiet

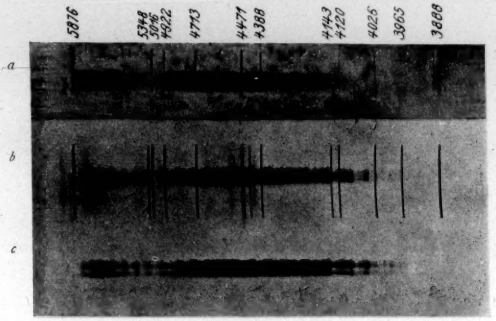
Aufnahmen bei gleicher Expositionszeit von Quecksilber und Eisen durch verschiedene Medien:

a) Direkte Aufnahme ohne zwischengeschaltete Platte.
b) Aufnahme durch eine Gipsplatte.
c) „ „ ein mikroskopisches Deckgläschen.
d) „ „ eine Glasplatte.
e) „ „ „ Glimmerscheibe.

Fluoreszenzkegel deutlich sichtbar bei direkter Bestrahlung mit Eisenbogen = *a*.
„ ebensogut sichtbar bei Zwischenschaltung der Gipsplatte = *b*.
„ geschwächt, aber noch gut sichtbar bei Zwischenschaltung des Deckgläschens = *c*.
„ stark geschwächt, eben sichtbar bei Zwischenschaltung der Glasplatte = *d*.
„ verschwunden bei Zwischenschaltung der Glimmerscheibe = *e*.

Fig. 4.

Selenfluoreszenzspektrum *a* und *b* darunter Tellurfluoreszenzspektrum *c*.

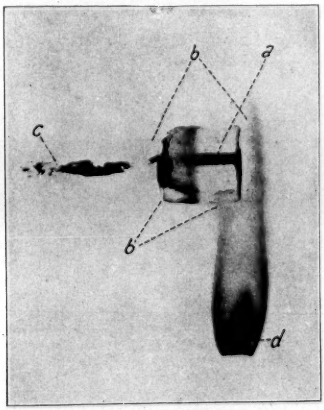


a) Aufnahme des Fluoreszenzspektrums, bei dem das Licht des Erregungslichtes von Quarzlinse hineingeworfen wurde.

b) Dasselbe, aber nach Einschaltung einer dicken Glasplatte (Fig. 3b) in den Strahlengang der Quarzlinse: = geringe Schwächung des violetten Teils des Spektrums, kein Einfluß auf die Intensität des längerwelligen Teils; *He*-Vergleichsspektrum.

c) Aufnahme des Fluoreszenzspektrums von Tellur bei gleichen Verhältnissen wie *a*.
Intensitätsminimum: vorgetäuscht durch Sensibilisierung der Perutz-grün Sigel-Platte.

Fig. 5.



a) Der deutlich sichtbare Fluoreszenzkegel.

b) Das zylindrische Quarzgefäß durch reflektiertes und zerstreutes Licht wahrnehmbar.

c) Das abgeschmolzene Ansatzrohr sichtbar wie *b*.

d) Licht des zur Heizung verwendeten Bunsenbrenners.

Direkte Aufnahme durch 9 : 12 Kurven mit Quarzflußspatachromat von dem Fluoreszenzbild bei *Se* und *Te*.

COLUMBIA
COLLEGE
LIBRARY

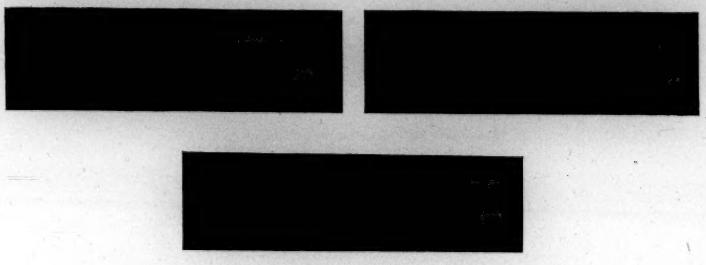


Fig. 2.

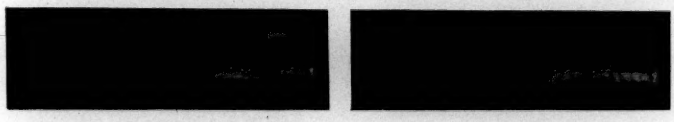
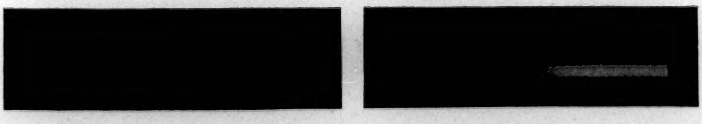


Fig. 3.

Fig. 4.



a b

Fig. 5.

CORNELL
COLLEGE
LIBRARY

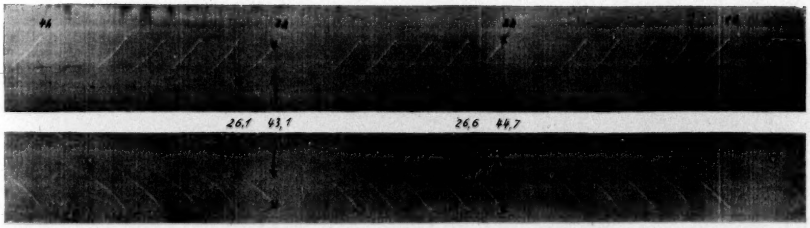


Fig. 2.